# فهرس المحتويات

| رقم الصفحة | ىدت وى                                  | الد |
|------------|---|-----|
| 11         | قدمة                                    | اله |
| 13         | رحدة الأولى: Bonding & Isomerism        | الو |
| 15         | المركبات العصوية                        |     |
| 17         | الكهر وسلبية                            |     |
| 17         | قطبية الرابطة                           |     |
| 20         | اشكال لويس                              |     |
| 29         | قطبية الجزيئات                          |     |
| 31         | كتابة الصيغ البنائية                    |     |
| 37         | الشحنة                                  | į   |
| 40         | الطنين                                  |     |
| 43         | التهجين                                 |     |
| 50         | المتصاوغات                              | -   |
| 53         | أسئلة عامة على الوحدة                   |     |
|            |   |     |
| 55         | رحدة الثانية: Alkanes & Cyclo Alkanes . | الو |
| 57         | الألكانات                               |     |
| 57         | تسمية المركبات العضوية                  |     |
| 59         | مجموعة الألكيل                          |     |
| 62         | تسمية الألكانات                         |     |
| 66         | هاليدات الألكيل                         |     |
| 71         | قوى التجاذب بين الجزيئات                |     |
| 76         | تشكل الألكانات                          |     |
| 81         | الألكانات الحلقية                       |     |
| 98         | تفاعلات الألكانات                       |     |
|            | أسئلة عامة على الوحدة                   |     |
| 102        |   |     |

| رقم الصفحة | المحتسوى   |
|------------|--|
| 107        | الوحدة الثالثة: Alkenes & Alkynes                    |
| 109        | الألكينات الألكينات                                  |
| 109        | الألكاينات   |
| 110        | تصنيف الهيدروكربونات غير المشبعة                     |
| 112        | تسمية الألكينات                                      |
| 114        | تسمية الألكينات الحلقية                              |
| 117        | تسمية الألكاينات                                     |
| 123        | تفاعلات الألكينات                                    |
| 129        | المحب للالكترونات                                    |
| 148        | تقاعلات الألكاينات                                   |
| 155        | حامضية الألكاين                                      |
| 156        | أسئلة عامة على الوحدة                                |
|            |  |
| 161        | الوحدة الرابعة: Aromatic Compounds                   |
| 164        | تسمية المركبات الأرومانية                            |
| 170        | طاقة الطنين للبنزين                                  |
| 170        | تفاعل الاستبدال الالكتروفيلي للمركبات الأرومانية     |
| 175        | المجموعات المنشطة والمثبطة لحلقة البنزين             |
| 185        | أسئلة عامة على الوحدة                                |
|            |  |
| 193        | الوحدة الخامسة: Stereoisomerism                      |
| 196        | الصيغ ثلاثية الأبعاد                                 |
| 201        | الأولوية بترقيم المجموعة المتصلة بالــ Chiral Center |
| 216        | الضوء المستقطب والفاعلية الضوئية                     |
| 234        | الكيمياء الفراغية والتفاعلات الكيميائية              |
| 238        | أسئلة عامة على الوحدة                                |
|            |  |
| 247        | الوحدة السادسة: Organic Halogen Compounds            |
| 249        | المحب للنواة   |
| 249        | تفاعل الاستبدال النيكيوفيلي                          |

| 7 - 3 - N 7 |  |
|-------------|--|
| رقم الصفحة  | المحتوى                                    |
| 283         | أسئلة عامة على الوحدة                      |
| 1           | 4  |
| 293         | الوحدة السابعة: Alcohols, Phenols & Thiols |
| 295         | الكحول                                     |
| 295         | تصنيف الكحول                               |
| 298         | الفينول                                    |
| 300         | الرابطة الهيدروجينية بالكحول والفينول      |
| 305         | حامضية الكحول والغينول                     |
| 311         | تفاعلات الكحول                             |
| 320         | أكسدة الفينول                              |
| 323         | أكسدة الثيول                               |
| 324         | أسئلة عامة على الوحدة                      |
|             |  |
| 331         | الوحدة الثَّامنة: Ethers & Epoxides        |
| 333         | الإيثر                                     |
| 336         | محلول غرينيارد والمركبات العضوية الفازية   |
| 339         | مركبات الليثيوم العصوية                    |
| 343         | تفاعلات الإيثرات                           |
| 345         | الإيثرات الحلقية                           |
| 348         | تفاعلات الأبيوكسايد                        |
| 352         | أسئلة عامة على الوحدة                      |
|             |  |
| 355         | الوحدة التاسعة: Aldehydes & Ketone         |
| 359         | تسمية الكيتونات                            |
| 362         | تحضير الألدهايدات والكيتونات               |
| 364         | مجموعة الكربونيل                           |
| 365         | إضافة النيكليوفيل لمجموعة الكربونيل        |
| 375         | اختزال مركبات الكربونيل                    |
| 376         | اكسدة مركبات الكربونيل                     |

| رقم الصفحة | المحتوى   |
|------------|---|
| 377        | فحص المرآة الغضية لتولنز                            |
| 379        | أسئلة عامة على الوحدة                               |
|            |   |
| 381        | الوحدة العاشرة: Carboxylic Acid & their Derivatives |
| 383        | تسمية الأحماض الكربوكسيلية                          |
| 388        | الصفات الغيزيائية للأحماض الكربوكسيلية              |
| 389        | حامضية الأحماض الكربوكسيلية                         |
| 392        | تحويل الأحماض لأملاح                                |
| 392        | تحضير الأحماض                                       |
| 398        | مشتقات الأحماض الكربوكسيلية                         |
| 407        | تحضير الحمض اللامائي                                |
| 408        | تفاعلات الحمض اللامائي                              |
| 409        | تسمية الأميدات                                      |
| 410        | تفاعلات الأميدات                                    |
| 412        | أسئلة عامة على الوحدة                               |
|            | *             |
| 413        | الوحدة الحادية عشرة: Amines                         |
| 415        | تصنيف الأمينات                                      |
| 416        | تسمية الأمينات                                      |
| 419        | الصفات الفيزيائية للأمينات                          |
| 420        | تحضير الأمينات                                      |
| 424        | قاعدية الأمينات                                     |
| 426        | تفاعلات الأمينات                                    |
| 427        | مركبات الديزونيوم الأروماتية                        |
| 431        | صبغات الأزو   |

# المقدمية

أعزائي الطلبة،

يحتوي هذا الكتاب على شرح كامل ومفصل مع أسئلة توضيحية لمادة الكيمياء العضوية ((لغير طلبة الكيمياء)) بناء على الخطة الدراسية للجامعة الأردنية وهو شبيه بمثيلاته بالجامعات الأخرى مع إختلاف إسم الكتاب.

أما لطلاب مادة الكيمياء العضوية (لطلبة الكيمياء) فأن هذا الكتاب يحتوي على كم هائل من هذه المادة تتمثل بالوحدات التالية (1، 2، 8، 5، 6).

وإذا توفر عندي الوقت سوف أقوم بعمل كتاب خاص لهذه المادة.

إن شاء الله ستكون الأمور بسيطة وميسرة وستنجلي فكرة الخوف من الكيمياء العضوية ورأيت مركباتها بالأحلام المزعجة.

وإن شاء الله سأكون معكم في كل ماهو جديد ومفيد.

# الوحدة الأولى Chapter One

الروابط والمتصاوغات Bonding & Isomerism

# 1/1 المركبات العضوية (Organic Compounds)

هي المركبات التي تحتوي على الكربون والهيدروجين بشكل أساسي وقد تحتــوي علـــى ذرات أخرى مثل (O, N, F, Cl, Br, I)......

خلال هذه المادة سوف نقوم بدراسة العديد من الذرات ويجب معرفة عدد الروابط التمي تقوم بها كل ذرة لتسهيل رسم المركبات ومعرفة نقاط الإتصال.

| لا تن                     | عند الروابط: |
|---------------------------|--------------|
| - c -                     | 4            |
| - N-<br>                  | 3            |
| -0-                       | 2            |
| - s -                     | 2            |
| - Cl, - F, - Br, - I, - H | 1            |

للتواصل مع المؤلف 0795306216

$$\begin{array}{c|cccc} H & O & Br \\ & & & | & | \\ H - C - C - C - C - C \equiv N \\ & & | & | \\ H & & H \end{array}$$

#### Example:

Draw the structure for Chloro methane (CH<sub>3</sub>Cl)?

ارسم شكل المركب (CH3Cl) ؟

Solution:

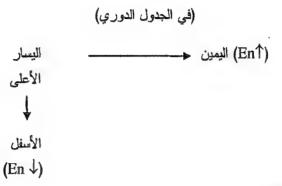
# Example:

Draw the structure for Propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)?

Solution:

# (En) (Electro Negativity) الكهر وسلبية 2/1

هي قدرة الذرة بالجزيء على جذب الكترونات الرابطة نحوها.



(exception) استثناء

الكهروسلبية لــ Cl < O

- 🍫 أعلى ثلاث ذرات بالجدول الدوري من حيث الكهروسلبية هي N, O, F (نوف)
  - ♦ الكهروسلبية للهيدروجين (H) > عناصر المجموعات (I, II, III) وهي
     ♦ (Mg, Be, K, Na, Li, B, Al)

#### ملاحظة:

عزيزي الطالب لا يتم إعطاء جدول دوري في إمتحان الكيمياء العضوية لذلك فأنت مطالب بحفظ هذه العناصر.

# 3/1 قطبية الرابطة (Bond Polarity) العزم القطبى (Dipol moment)

يمثل العزم القطبي اتجاه الالكترونات من الأقل كهروسلبية إلى الأعلى كهروسلبية بحيــث تعطي الذرة ذات الأقل كهرسلبية شحنة جزئية موجبة  $(\delta+)$  والذرة ذات الأعلى كهرسلبية شحنة جزئية سالبة  $(\delta-)$ .

$$+\delta \longrightarrow -\delta$$
  
H — CI

❖ تم إعطاء قيم للكهروسلبية للذرات الموجودة بالجدول الدوري بناء على موقعها، وهذه القيم افتراضية، غير مطلوب منا معرفتها لكن المهم أننا نستطيع ترتيب الذرت من حيث الكهروسلبية بالاعتماد على موقعها بالجدول الدوري.

## Example:

❖ كلما ازداد الفرق بقيم الكهروسلبية للذرات المكونة للرابطة ⇒ قطبية الرابطة تــزداد
 ⇒ الصفات الأبونية نزداد ⇒ الصفات التساهمية نقل.

Electro negativity difference ↑ ⇒ Polarity ↑ ionic characters ↑ ⇒ covalent characters ↓ "ionicity" "covalency"

## Example:

Order the following bonds according to polarity

رتب هذه الروابط حسب القطبية

a) 
$$H-H$$
,  $O-H$ ,  $Cl-H$ ,  $S-H$ ,  $F-H$ 

Solution:

1) نكتب الذرات المكونة لهذه الروابط.

H, O, Cl, S, F

2) نرتب هذه الذرات حسب قيم الكهروسلبية لها "بالاعتماد على الجدول الدوري".

 $F \rightarrow O \rightarrow Cl \rightarrow S \rightarrow H$ 

3) نعطى هذه الذرات قيم افتراضية بفرق ثابت.

4) نوجد الفرق بالكهروسلبية للذرات المكونة للروابط ونرتبها حسب ازدياد الفرق.

10-2=8 8-2=6 6-2=4 4-2=2 2-2=0. H-F > H-O > H-Cl > H-S > H-H

polarity 1

#### Example:

b) F-CI, F-F, F-C, F-O, F-H

#### Solution:

F-H > F-C > F-C1 > F-O > F-F  $\leftarrow$ polarity  $\uparrow$ 

# Example:

Which of the following bonds is the most polar?

من في هذه الروابط أكثر قطبية؟

- a) H-B
- b) H-C
- c) H-N

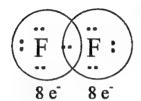
- d) H-O
- e) H-F

#### Solution:

## The correct answer is (e).

\*)بالإعتماد على الفرق بقيم الكهر وسلبية.

# (Lewis structures) أشكال لويس 4/1



يقوم لويس بتمثيل الكترونات المدار الأخير للذرات بنقاط.

بحيث تكون الكترونات الرابطة تابعة للذرتين معاً.

❖ ستكون الأشكال التي سنرسمها حسب طريقة لويس هي الأساس لكل ما سنأخذه فــي هذه المادة تقريباً.

# 💠 قاعدة الثمانية (Octetrule)

"هي أن تمتلك الذرة (-e 8) في مدارها الأخير داخل الجزيء، ومعظم الذرات تحاول الوصول لهذا الوضع لأنه الوضع الأكثر استقراراً (مشابه لتوزيع الغازات النبيلة)".

## "duet rule" فأعدة الاثنين 💠 فأعدة

هي أن تمتلك الذرة الكترونين في مدارها الأخير "خاصة بالهيدروجين (H) والهيليوم (He)".

# كيفية الرسم حسب طريقة لويس:

- 1) نقوم بحساب الكترونات المدار الأخير للجزيء "valence electrons".
- 2) نضع الذرة المركزية وحولها الذرات الطرفية وعمل رابطة واحدة فيما بينها.
  - 3) نوصل الذرات الطرفية لوضع الاستقرار "-8e or 2 e".
- 4) نحسب الكترونات الجزيء ونطرحها من الكترونات المدار الأخير " valence " والفرق نضعه على الذرة المركزية.
- إذا لم تصل الذرة المركزية إلى وضع الاستقرار (-e) ولم تكن (B or Be) نقوم
   بعمل روابط ثنائية وثلاثية لإيصالها لوضع الاستقرار (-e).

Be ، B ليس لها القدرة على عمل روابط ثنائية أو ثلاثية في هذه المادة)

CF<sub>4</sub>

1) نقوم بحساب الكترونات المدار الأخير.

valence e's = 
$$(1 \times 4) + (4 \times 7) = 32e^-$$
 "نستطيع معرفة عدد الكترونات التكافؤ الذرة من رقم مجموعة تلك الذرة".

(الكربون (C) في المجموعة الرابعة لذلك تمتلك (4) الكترونات في مدارها الأخير، والفلور في المجموعة السابعة لذلك تمتلك (7) الكترونات في مدارها الأخير).

2) نضع الذرة المركزية وحولها الذرات الطرفية وعمل رابطة واحدة فقط فيما بينهم.

3) نوصل الذرات الطرفية لوضع الاستقرار (e - 8).

ملاحظة: كل رابطة تمتلك الكترونين

4) نحسب الكترونات الجزيء ونطرحها من الكترونات المدار الأخير (32-32-32).

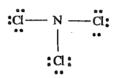
الذرة المركزية لا تمثلك الكترونات منفردة من الاكترونات.

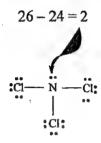
# 5) أصبحت الذرة المركزية تمتلك (-e 8) من الأربع روابط "انتهى الرسم"

#### Example:

## NCl<sub>3</sub>

Valence  $e^{-1}s = (1 \times 5) + (3 \times 7) = 26 e^{-1}$ 





ذرة النيتروجين تمتلك (e - (انتهى الرسم)

## Example:

 $CO_2$ 

Valence  $e^{-1}s = (1 \times 4) + (2 \times 6) = 16 e^{-1}$ 

$$\Rightarrow$$
 16 - 16 = 0

♦ الذرة المركزية تمثلك (a e²) "وليست B أو Be) المذلك بجب إيصالها لوضع الاستقرار (a e²) بعمل روابط ثنائية أو ثلاثية.

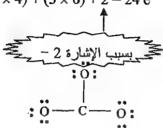
بنقص ذرة الكربون (e⁻) 4) لتصل إلى وضع الاستقرار لذلك نقوم بعمـــل رابطتــين ثنائيتين.

$$o = c = o$$

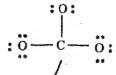
## Example:

$$CO_1^{-2}$$

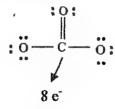
valence e's =  $(1 \times 4) + (3 \times 6) + 2 = 24 \text{ e}^{-1}$ 



$$\Rightarrow 24 - 24 = 0$$



ُ تُحتاج إلى e 2 لذلك نعمل رابطة ثنائية"



# Example:

valence 
$$e^{-1}s = (1 \times 4) + (1 \times 6) - 1 = 10 e^{-1}$$

نستطيع أن نفترض أي ذرة هي الذرة المركزية "سوف أعتبر (N) هي الذرة المركزية"

Example:

valence e's = 
$$(1 \times 4) + (1 \times 5) + 1 = 10$$
 e

$$C \longrightarrow N:$$

$$\Rightarrow 10 - 8 = 2$$

$$C \longrightarrow N:$$

$$4 e^{-}$$

$$C \longrightarrow N:$$

# استثناءات على قاعدة الثمانية Exceptions to the octet rule

يكون الاستثناء في حال عدم امتلاك الذرة المركزية لـ -8 e في المدار الأخير داخل الجزيء.

1) إذا كانت الذرة تمثلك أقل من -e 8 ، وتكون احتمالية حدوثها فقط إذا كانت الذرة المركزية (B or Be).

#### Example:

 $BeH_2$ 

valence  $e^{-1}s = (1 \times 2) + (2 \times 1) = 4 e^{-1}$ 



 $H \longrightarrow Be \longrightarrow H$   $\Rightarrow 4-4=0$   $H \longrightarrow Be \longrightarrow H$   $4 e^{-1}$ 

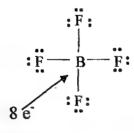
⇒ exception استثناء

♦ ليس كل مركب يحتوي (Be أو B) هو استثناء نستدل على الاستثناء فقط من خلال الرسم.

#### Example:

BF<sub>4</sub>

Valence  $e^{-1}s = (1 \times 3) + (4 \times 7) + 1 = 32 e^{-1}$ 



⇒ not exception

ليست استثناء

ملاحظة هامة:

إذا إرتبطت ( B أو Be ) بأربع ذرات فلا تكون إستثناء (Not exception)

Example

BF-14. BeH-24

2) إذا كانت الذرة المركزية تمتلك أكثر من (8e) (غير مطلوب هذا النوع من الإستثناءات في هذه المادة).

| هرم رباعي الأوجه منتظم * 109.50 *<br>Tetra hedral | Sp3 107.3° حمثات هرمي<br>Trigonal pyramidal | Sp <sub>2</sub> 120° د تائه مسطح<br>Trigonal planar | Sp <sub>2</sub> or Sp <sub>3</sub> 104.5° ✓ (Bent or V-shape) | ال Sp [ 180º   *   (linear) مطي (Cl—Be—Cl | Hybridization Angle polarity shape |
|---|---|---|---|---|------------------------------------|
| ح لا يوجد   | 1 4   | ٧. يوجد   | 1 or 2 3  | 3 لوجد                                    |                                    |

إذا كانت الذرة المركزية تمثلك أكثر من 8 e

What bond angle is associated with a trigonal planar molecule?

ما هي زاوية الرابطة المرافقة للجزئيات ذات الشكل المثلث المسطح؟

a) 120°

b) 109.5°

c) 180°

d) 90°

e) 45°

Solution:

#### The correct answer is (a)

#### Example:

What would be the spatial arrangement of the atoms of the methyl anion,: CH3-?

ما هو الشكل الذي يمثل ترتيب الذرات في أيون الميثيل؟

a) Octahedral.

B) Tetrahedral

c)Trigonal planar

d) Linear

e) Trigonal pyramidal

Solution:

## The correct answer is (e)

## Example:

VSEPR theory predicts an indentical shape for all of the following, except:

حسب نظرية (VSEPR) فإن جميع الجزينات تمتلك نفس الشكل ما عدا:

a) NH<sub>3</sub> b)H<sub>3</sub>O C)BH<sub>3</sub> d) CH<sub>3</sub> e)All have the same geometry

#### Solution:

كل المركبات تملك الشكل Trigonal pyramidal مِا عدا فرع (C)فهو يملك الشكل Trigonal planar كل المركبات تملك الشكل

## The correct answer is (c)

(VSEPR)هي النظرية التي من خلالها نستطيع معرفة أشكال الجزيئات، التي ذكرتها في صفحة (27) بالجدول.

What bond angle is associated with a tetrahedral molecule?

ما هي الزاوية المرافقة لجزيء شكله هرم رباعي الأوجه منتظم ؟

a) 120°

b) 109.5°

c) 180°

d) 90°

e)45°

#### Solution:

#### The correct answer is (b)

# (Polarity of Molecules) 5/1 قطبية الجزيئات

ملاحظات هامة على قطبية المركبات العضوية:

إذا كــان المركــب يتكــون مــن كربــون ونــوع واحــد فقــط مــن الذرات 

غير قطبي (non polar).

#### Example:

 $CH_4$ ,  $CCl_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_2F_4$  ...

إذا كان المركب يتكون من كربون مع أكثر من نوع من الذرات ⇒ قطبي (Polar).

## Example:

باستثناء أن يكون المركب على هذا الشكل:

ومن خلال در استنا اللاحقة سوف نطلق على هذا المركب اسم (trans)

## Example:

Which of the following compounds has a dipole moment?

من في هذه المركبات يمتلك عزم قطبي؟

a) BF<sub>3</sub>

- b) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

d) 
$$c = c + e$$
 CCl<sub>4</sub>

Solution:

The correct answer is (b).

## Example:

Which molecule has a zero dipole moment?

من في هذه الجزينات يكون العزم القطبي له يساوى صفر؟

- a) CH<sub>3</sub>Cl

- b)CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> C)CHCl<sub>3</sub> d) CCl<sub>3</sub> e)none of these

Solution:

Zero dipol moment = non polar

The correct answer is (d)

# Writing Structural Formulas) 6/1)كتابة الصيغ البنائية

يوجد لدينا عدة طرق لتمثيل الشكل البنائي (Structural Formula) للمركبات العضوية وهي:

#### 1. Dash Formula

شكل نقوم فيه بتمثيل كل رابطة بخط مستقيم (--)

Example:

# 2. Condensed Formula: الصيغة المكثفة

نقوم بتبسيط الشكل مما هو عليه في الـ Dash Formula بعدم رسم الروابط بين الكربون والهيدروجين (C-H).

#### ملاحظات هامة:

- 🍫 دائماً طرفية. CH3 (methyl group تكون دائماً طرفية.
- 🍫 CH2 : (مجموعة الميثيلين methelene group) تكون دائماً وسطية.

## ملاحظة:

❖ دائماً ما يوجد داخل القوس يتبع ما قبله إلا إذا جاء في البداية فهو يتبع ما بعده.

# 3. Bond line formula (Skeletal Formula) البناء الهيكلي

هي هذا النوع من الأشكال نقوم بتمثيل كل ذرة كربون بنقطة و لا نقوم برسم ذرات الهيدروجين المتصلة بذرات الكربون. أما إذا كانت ذرة الهيدروجين متصملة بدرة غير الكربون فإننا نقوم بكتابتها.

- ❖ نلاحظ ذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة الأكسجين (OH →) قمنا بكتابتها لأنها غير متصلة بذرة الكربون.
- بداية الترقيم هذا غير مهمة، من اليسار أو اليمين والترقيم هذا فقط لتوضيح
   نقاط الإتصال وكيفية الرسم وليس التسمية.

C. 
$$H - C \equiv C - C - CHCHCH$$

$$CH_1$$

$$CH_2$$

$$CH_3$$

d. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH(OH)CH(Br)CH<sub>3</sub>

قبل أي شيء نقوم بفك الأقواس لتبسيط الرسم.

## Example:

Write a line-segment Formula (Bond CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> line formula) for

Solution:

نبسط هذه الصيغة بفك الأقواس أولاً

Write a line-segment formula for (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>?

#### Solution:

$$(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)_2 = CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 - CH_3 - CH_3 - CH_3 - CH_4 - CH_3 - CH_4 - CH_5 - C$$

قد يكون السؤال بالعكس وهو التحويل من

Structural Formula (Dash or condensed)

Bond-line Formula

## Example:

Write Structural formula for:

#### Solution:

1. نقوم بكتابة ذرات الكربون وما يتصل بها من ذرات عدا الهيدروجين.

Br
$$C-C-C-C-C=C-C$$
 $C-C$ 

2. نقوم بوضع الهيدروجين وذلك من خلال معرفتنا بأن كل درة كربون قادرة على عمل أربع روابط.

Br
$$_{2}$$
 $_{CH_{3}}$ 
 $_{CH_{2}}$ 
 $_{CH_{2}}$ 
 $_{CH_{2}}$ 
 $_{CH_{2}}$ 
 $_{CH_{2}}$ 
 $_{CH_{3}}$ 
 $_{CH_{2}}$ 
 $_{CH_{3}}$ 

## Example:

Write Structural formula for:

#### Solution:

$$= \begin{array}{c} O & C \\ \downarrow & \downarrow \\ NH_2 \end{array}$$

$$= \begin{array}{c} C - \stackrel{\frown}{C} - \stackrel{\frown}{C} - \stackrel{\frown}{C} \\ NH_2 \end{array} C_1$$

وبإكمال ذرات الهيدروجين يصبح:



من أحد الأسئلة المهمة التسى قد ترد بالامتحان هو كتابة الصيغة الجزيئية (Molecular Formula) من الصيغة البنائية (Structural Formula).

#### Example:

Write Molecular formula for ?



#### Solution:

1. نقوم بحساب عدد ذرات الكربون من خلال النقاط الموجودة في الشكل.

$$C_6 \Rightarrow {}_6^5 \bigcup_{2}^{4}$$

2. نقوم بحساب عدد ذرات الهيدروجين من خلال معرفتنا بقدرة كل ذرة كربون على عمل أربع روابط.

$$H_8 \Rightarrow \lim_{1H} \underbrace{ \underbrace{ }_{2H}^{2H} }_{1H}$$

 $\Rightarrow$  Molecular formula =  $C_6H_8$ 

$$\Rightarrow C_6H_9BrO$$

$$\Rightarrow C_{10}H_{12}O_2$$

## Example:

The Molecular formula of the compound

- a) C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O
- b) C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O
- c) C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O

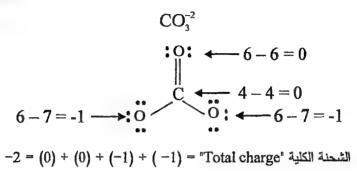
- d) C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O
- e) C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O

#### Solution:

## The correct answer is (d).

# 7/1 الشحنة (Formal Charge)

الرابطة هنا تحسب الكترون واحد فقط.



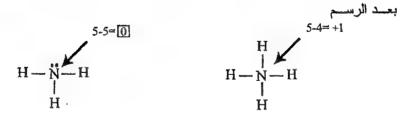
#### Example:

$$6-7=-1 \longrightarrow 0 \qquad \stackrel{5-5=0}{\longleftarrow} 6-6=0$$

# Example:

Calculate the formal charge on the nitrogen atom in NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>?

#### Solution:



The formal charge of the indicated nitrogen atom in the following Lewis structure is:

الشحنة الذرية لذرة النيتروجين المشار إليها في في رسم لويس هي:

Solution:

#### The correct answer is (d).

#### Example:

The formal charge of nitrogen in:

$$CH_1 - C \equiv N - 0$$

(Atomic number of nitrogen is 7)

الشحنة الذرية للنيتروجين في هذا المركب هي:

- a. -1
- b. 0
- c. +1
- d. +2
- e. -2

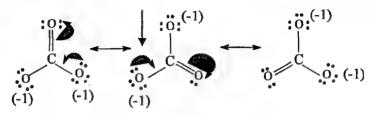
Solution:

The correct answer is (c)

# (Resonance) 8/1

هي حركة الإلكترونات ويتبعها حركة الشحنات "وليست حركة الذرات".

#### Example:



عملياً وجد أن جميع الروابط داخل  ${
m CO}_3^{-2}$  لها نفس الطول وتقع بين الرابطة الأحاديــة والثنائية.

## Question:

Which of the following is not an acceptable resonance structure for  $N_3$ ?

a) 
$$[N = N - N:]$$

- b)  $[\ddot{N} = N = \ddot{N}:]$
- c) [:n=n-n:]
- d)  $[\ddot{N} N = N:]$
- e) all are correct

# الجواب الصحيح (b)

#### Solution:

نلاحظ كل الجزيئات تمثلك الكترونات تكافؤ (Valence e's) = 16 ما عدا فرع  $^{\circ}$  فهي تمثلك  $^{\circ}$  .  $^{\circ}$  18  $^{\circ}$ 

Which of the following pairs does not represent resonance structures?

من في هذه الأزواج التالية لا تمثل طنين؟

a) 
$$\frac{0}{\text{:CH}_2-C-CH}_3$$
 and  $\frac{0}{\text{:CH}_2-C-CH}_3$ 

c) 
$$CH_3 - N$$
 and  $CH_3 - N$   $S:$   $S:$   $S:$ 

d)

$$CH_3-C$$
 $\ddot{O}-H$ 
and  $CH_3-C$ 
 $O:$ 

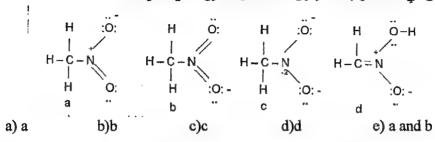
#### Solution:

# The correct answer is (d).

لأنه حدث تغير في مواقع الذرات وليس مواقع الالكترونات.

Which of the following could not be a resonance structure of CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>?

من في هذه المركبات لا يكون أحد أشكال الطنين لـ CH3NO2 ،



#### Solution:

الــــ Resonance هو إنتقال أزواج من الإلكترونات فقط وليس إنتقال ذرات، نلاحظ في الفرع (d) أن ذرة الهيدروجين إنتقلت من ذرة الكربون وارتبطت بذرة الأكسجين

## The correct answer is (d)

#### Example:

Which of the following pairs are not resonance structures? من في هذه الأرواج لا تكون العلاقة بينها طنين.

$$(a) CH_3 - O - N = O \text{ and } CH_3 - O = N = O$$
:

 $(b) C = C = O$ :

and

 $(c) C = C = O$ :

$$\dot{b}) : \overset{\cdot}{\bigcirc} = \overset{\cdot}{\bigcirc} = \overset{\cdot}{\bigcirc} : \qquad \text{and} \qquad : \overset{\cdot}{\bigcirc} = \overset{+}{\bigcirc} : \overset{\cdot}{\bigcirc} : \overset{\cdot$$

c) 
$$CH_3$$
  $O$   $N$   $O$  and  $CH_3$   $O$   $O$ :

- d) Each of these pairs represents reonance structures.
- e) None of these pairs represents resonance structures.

#### Solution:

الجواب الصحيح هو C لأن مواقع الذرات قد تغيرت وليست مواقع الإلكترونات ·

## The correct answer is (c)

# (Hybridization C) 9/1

♦ هو خلط أفلاك مختلفة بالشكل والطاقة الأعطاء أفلاك متشابهة بالشكل والطاقة.

♦ لتبسيط الأمور على طلابنا الأحباء.

نعتبر كل -، =، = ، • • تساوي واحد.

#### Example:

$$\begin{array}{c}
O \\ \parallel S \\
H \\
H \\
P \\
H
\end{array}$$
SP2

$$\begin{array}{c}
H \\
SP \\
SP3$$
SP3

$$\begin{array}{c}
S \\
S \\
P \\
P \\
P \\
P \\
P \\
P \\
H
\end{array}$$
SP4

SP5

SP

SP

SP3

$$\begin{array}{c}
S \\
P \\
P \\
P \\
P \\
P \\
P \\
H
\end{array}$$
SP3

In which molecule is the central carbon atom sp2 hybridized?

من في هذه الجزيئات يكون تهجين ذرة الكربون المركزية (sp2)

a) 
$$CH_4$$
 sp<sup>3</sup> b)  $O=C=O$  sp

O

C)  $H-C-H$  sp<sup>2</sup> d)  $CBr_4$  sp<sup>3</sup>
e)  $H-C=N$  sp

#### Solution:

#### The correct answer is (c)

\*)الرابطة الأحادية (6) هي تداخل رأسي للأفلاك (head-head) بين الأفلاك المهجنسة (Sp, Sp<sub>2</sub>, Sp<sub>3</sub>) وغير المهجنة (S)، ويتحدد نوع الرابطة الأحادية من أنواع الأفسلاك المكونة لها:

♦ الرابطة الثنائية (π) تنتج من تداخل أفلاك (P) مع بعضها البعض.

دائماً بين أي ذرتين تكون الرابطة الأولى (σ) وما بعدها كله (π)

#### Example:

#### Example:

Identify the atomic orbitals in he C-C sigma bond in ethyne.

عرف الأفلاك الداخلية في تكوين الرابطة الأحادية (6) في مركب الإيثاين

d)Sp3 - S

#### Solution:

# The correct answer is (b)

\*) شكل مركب الإيثاين هو (H-C=C-H) ، كل من ذرتي الكربون تمثلك تهجين (sp) ، لذلك الرابطة الأحادية المتكونة بينهما ناتجة عن تداخل أفلاك (sp-sp).

The hybridization of the tertiary carbon atom in

is:

a. sp<sup>2</sup>

b. sp

c.  $sp^3$  d.  $sp^1$ 

Solution:

#### The correct answer is (c)

# المجموعات الوظيفية (Functional group)

هي مجموعة من الذرات تحدد بشكل عام الصفات الكيميائية والفيزيائية للمركب ومن خلالها نستطيع تصنيف المركب بإسم محدد.

| Page 1  | Structure    | Class of compound                                    | Specific<br>example                           | Common name of the<br>specific example                                 |
|---|--------------|--|---|--|
| A. Functional groups that<br>are a part of the molecular<br>framework |              | alkane   | CH3CH3 .                                      | ethane, a component<br>of natural gas                                  |
|   | c=c(         | alkene   | CH <sup>2</sup> =CH <sup>2</sup>              | ethylene, used to<br>make polyethylene                                 |
|   | C ## C       | alayar   | HC≔CH   | acetylene, used in<br>welding  |
|   |              | arene  |   | benzene, raw material<br>for polystyrene and<br>phenol                 |
| B. Functional groups<br>containing oxygen                             |              |  |   |  |
| 1. With carbon-oxygen single bonds                                    | COH          | alcohol  | CH3CH2OH                                      | ethyl alcohol, found<br>in beer, wines, and<br>liquors                 |
|   |              | ether  | CH3CH2OCH4CH3                                 | diethyl ether, once a common anesthetic                                |
| 2. With cerban-oxygen double bands*                                   | -C-H         | aldehyde 🛒   | CH <sub>2</sub> ⇔O                            | formaldelyde, used<br>to preserve biological<br>specimens              |
|   |              | ketone   | CH <sub>3</sub> CCH <sub>3</sub>              | acetone, a solvent for<br>vamish and rubber<br>cement                  |
| 3. With single and double curren-axygen bonds                         | -c - oh      | caduxyle<br>acid                                     | сн₃с⊶он                                       | acetic acid, a component of vinegar                                    |
| aonas   | ~C~0~ (      | esier  | сн <sub>э</sub> с— <b>осн<sub>э</sub>сн</b> э | ethyl acelate, a solveni<br>for nail polish and<br>model airplane glue |
| C. Functional groups<br>containing nitrogen**                         | ÇNH.         | - primary<br>amine                                   | CH3CH3NH3                                     | ethylamine, smells<br>like ammonla                                     |
|   | —C≅N         | nitrile  | CH₂=CH-C≡N<br>O                               | acrylonitrile, raw<br>material for making<br>Orton                     |
| D. Functional group with<br>oxygen and nitrogen                       | О<br>—-С-NH, | primary,<br>amide                                    | H-C-NH,                                       | formamide, a softener<br>for paper                                     |
| E. Functional group<br>with halogen                                   | **** 🗶       | alkvi or arvi<br>habile                              | CH <sub>3</sub> Cl                            | methyl chloride,<br>refrigerant and local<br>anestheric                |
| f. Functional groups<br>containing sulfurt                            | -Ç-SH        | thiol (also<br>called<br>mercaptan)                  | CHISH   | methanethiol, has the<br>odor of rollen cabbage                        |
|   | -{\$         | thioether<br>fa <del>lso</del><br>called<br>sutfidel | (CH,==(HCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S      | diallyl suifide, has the odor of garlic                                |

سوف أقوم باعطاء بعض المركبات وتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة داخل هذا المركب.

\*) عزيزي الطالب، يتوجب عليك معرفة المجموعات الوظيفية المكونة لكل مركب قد يرد معك في الإمتحان، وهذه من الأسئلة التي قد ترد معك في الإمتحانات.

#### Which compound is a ketone?

#### من في هذه المركبات يمثل الكيتون؟

#### Solution:

#### The correct answer is (b)

# Example:

The compund shown below is a synthetic estrogen. In addition to cycloalkane skeleton, the above molecule also contains the following functional groups:

en.

C = C

- a) Ether, alcohol, alkyne.
- b) Aldehyde, alkene, alkyne, alcohol,
- c) Alcohol, carboxylic acid, alkene, alkyne.
  - d) Ketone, alkene, alcohol, alkyne.

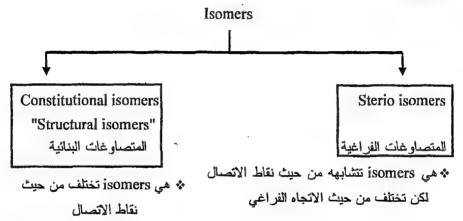
#### Solution:

#### The correct answer is (d).

على المنات له العين المعينة المسافة وعاماً منس نعاله المال المراح العلمية المالية وعاماً منس نعاله المراح العلمية المالية المراح (Isomers) المتصاوغات

هي مركبات عضوية تمثلك نفس الصيغة الجزيئية (Molecular Formula) وتختلف من حيث الصيغة البنائية (Structural Formula).

كيفية الإختلاف من حيث الصيغة البنائية (Structural Formula) هو من يحدد نوع الـــ Isomer



#### Example:

الآن سوف نتحدث بالتفصيل عن الـ

#### Constitutional isomer (Structural isomers)

#### ملاحظة:

أي سؤال في الإمتحان يطلب رسم أو حساب عدد الــ isomers فهو يقصد عـن الـــ constitutional isomers

#### Example:

Draw structural formulas for all possible isomers having the following molecular formula?

ارسم جميع الصيغ البنائية الممكنة للمتصاوغات التي تمثلك الصيغة الجزيئية التالية؟

a. C3H3Br

b. C4Ht0O

5) CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> — O — CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

6) СҢСҢСҢОСН

#### <u>ملاحظة:</u>

عند رسم متصاوغات لمركب يحتوي (٥) تذكر بأن ذرة الأوكسجين قادرة على عمل رابطتين قد تكون بين (H,C) أو (C,C)

c. C:Hi2

1) CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

d. C6H14

1) СН-СН-СН-СН-СН-СН-

CH<sub>2</sub> 2) CH<sub>2</sub>CH— CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

\*) عزيزي الطالب: سوف تتعلم لاحقاً تسمية المركبات العضوية ولتكون هذه المركبات متصاوغات بنائية (Comstitutional isomers) يجب أن تختلف من حيث الإسم.

#### Which compound is not an isomer of the others?

e. All of these are isomers of each others

#### The correct answer is (a)

# 11/1 أسئلة عامة على الوحدة

In which of the following structures, does the central atom have a zero formal charge?

#### The correct answer is (a)

Which of the following bonds is the least polar?

a. H-F

b. H-C

c. H-N

d. H-O

#### The correct answer is (b)

The structure of prostaglandin is given bellow, then the molecular formula of the compound is

 $C_{20}H_{42}O_5$ a.

b. C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>

c. C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> d. C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>

# The correct answer is (c)

# الوحدة الثانية Chapter Two

الألكانات والألكانات الحلقية Alkanes & Cyclo Alkanes

# Alkanes 1/2 الألكانيات

General formula (الصيغة العامة) =  $C_nH_{(2n+2)}$ 

Functional group (المجموعة الوظيفية) = 
$$-$$

#### Example:

 $C_5H_{12}$ ,  $C_{10}H_{22}$ ,  $C_{22}H_{46}$ 

#### Example:

What is the molecular formula of alkane with six carbon atoms? ما هي الصيغة الجزيئية للألكان الذي يمتلك سنة ذرات من الكربون؟

Solution:

$$C_6H_{(2x6+2)} = C_6H_{14}$$

# 2/2 تسميــة المركبــات العضويــة (Nomane Clature of Organic Compounds)

في هذه المادة سوف نقوم بتسمية المركبات العضوية بالإعتماد على النظام العالمي لتسمية المركبات العضوية (IUPAC system) وهو اختصار لـ International Union of المركبات العضوية (Pure and Applied Chemistry

#### طريقة التسمية:

 نختار أطول سلسلة متضمنة المجموعات الوظيفية "إذا تشابهت سلسلتين بالطول فإننا نختار السلسلة التي تمتلك أكبر عدد من التفرعات.

#### Example:

 درقم من الجهة ذات الأعلى أولوية بالترقيم، والأولوية بالترقيم للمجموعات الوظيفية كالتالى:

$$\begin{array}{c} O \\ | \\ -C - OH > -C - > -C \\ | \\ | \\ -C - > -NH_2 > -C = C - > -C = C - > (X = F, Cl, Br, l) > R \end{array}$$

3. نكتب أسماء التفرعات حسب الترتيب الهجائي للحروف "الــ suffix لا تــدخل بالترتيب الهجائي aiso اعدا di, tri, sec, ter, .... بالترتيب الهجائي مثل الهجائي ....

- 4. ثم نسمى السلسلة الرئيسية بالإعتماد على المجموعة الوظيفية التي تحتويها.
- ♦ ملاحظة: دائماً بين الرقم والكتابة أو الكتابة والرقم نضع ( ) وبين السرقم والرقم نضع ( , ).
- ❖ عزيزي الطالب إسم أي مركب عضوي يجب أن يتناسق مع نهاية اسم العائلة التي يعود إليها (مثلاً: إذا كان المركب alkane فيكون اسمه .... ethane, methane, إذا كان alkene فيكون إسمه alkene ماعدا الـ aldehyde فيكون اسم المركب متناسق مع بداية اسم العائلة فمثلاً يكون ... (methanal, ethanal, ...)

# (Alkyl Group) 3/2 مجموعة الألكيل

General formula (الصيفة العامة  $C_nH_{(2n+1)}$ 

Functional group (المجموعة الوظيفية = - R

دائماً نعامل مجموعة الأكليل (R \_\_\_\_\_) على أنها تفرع.

سوف أقوم بذكر مجموعات مهمة من الألكيل يجب حفظها.

1. 
$$CH_4$$
 = methane (alkane)  
 $\Rightarrow$  —  $CH_3$  = methyl (alkyl)  
( — Me) ويرمز له بالرمز

2. 
$$CH_3CH_3 = \text{ethane (alkane)}$$
  
 $\Rightarrow -CH_2CH_3 = -C_2H_5 = \text{ethyl (alkyl)}$ 

ويرمز له بالرمز (Et —)

3. 
$$CH_3CH_2CH_3 = Propane$$
 (alkane)

ويمتلك شكلين مختلفين:

a) إذا تم الارتباط من الطرف

#### 4. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> = Butane (alkane)

ويمتلك أربعة أشكال مختلفة:

a) إذا تم الارتباط من الطرف

⇒ -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> = Butyl (alkyl)

ويرمز له بالرمز (Bu —)

إذا تم الارتباط من ذرة الكربون الثانية (b 
$$\hookrightarrow$$
 CH CH $-$  CH $_2$  CH $_3$   $=$  sec Butyl (alkyl)

d) أو يهذا الشكل

5.  $CH_3CH_2CH_2CH_3 = Pentane$  (alkane)

له أشكال متعددة لكنى سأذكر اثنين منها فقط

a) - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> = Pentyl (alkyl)

b)  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 = neo Pentyl$ 

6.



\_\_\_ C.F

Benzene

- a) \_\_\_\_\_ C.Hs \_\_\_\_ phenyl (—ph)
- b) CH1 CH1CH2 Benzyl
- 7.  $CH_2 = CH = Vinyl$
- 8.  $CH_2 = CH CH_2 = allyl$

#### ملحظات هامة للتسمية:

\*) إذا وردت نفس المجموعة أكثر من مرة في المركب فإننا نستخدم هذه الرموز للدلالة على عدد التكرار.

| Di    | تنائي |
|-------|-------|
| Tri   | ثلاثي |
| Tetra |       |
| Penta | خماسي |
| Hexa  | سداسي |



| Name of alkane<br>اسم الألكان | Molecular formula<br>الصبغة الجزيئية | No. of Carbons<br>عد نرات العربون |
|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1) methane                    | CH <sub>4</sub>                      | 1                                 |
| 2) ethane                     | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>        | 2                                 |
| 3) Propane                    | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>        | 3                                 |
| 4) Butane                     | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>       | 4                                 |
| 5) Pentane                    | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>       | 5                                 |
| 6) hexane                     | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>       | 6                                 |
| 7) heptane                    | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>       | 7                                 |
| 8) octane                     | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>       | 8                                 |
| 9) nonane                     | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>       | 9                                 |
| 10) decane                    | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>      | 10                                |

# الأكانات (Naming of Alkanes) 4/2

#### ملاحظة:

Example:

بما أن كل من (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ، —CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) تمثلك نفس الأولوية بالترقيم فإننا نختار التفرع الأقرب لطرف السلسلة وهو (CH<sub>3</sub>—) (الموقع).

نضع أسماء التفرعات حسب الترتيب الهجائي (methyl) فبل (methyl) (لا توجد علاقة بين رقم المجموعة وموقعها بالتسمية نعتمد على الترتيب الهجائي للحروف) ثم اسم السلسلة الرئيسية:

# 5-ethyl-2-methyl heptane

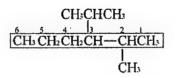
Example:

2,3-dimethyl Pentane

Example:

2,4-dimethyl hexane

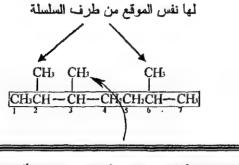
Example:



3-isopropyl-2-methyl hexane

Example:

نلاحظ من أن كل (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ، —CH<sub>3</sub>) لها نفس الأولوية (أولوية) وتقع على نفس البعد من طرف السلسلة (الموقع) لذلك نبدأ الترقيم من (كلوية) والكنها تمتلك الترتيب الهجائي الأعلى (إسم). 3-ethyl-5-methyl heptane



نعتمد على هذه المجموعة في تحديد جهة الترقيم وتكون أقرب من جهة اليسار

2,3,6-trimethyl heptane

#### Example:

نستطيع الترقيم من اليسار أو اليمين 5-terbutyl-5-methyl nonane

# Example:

An IUPAC name for the following compound is:  $CH_3$ a ) 4-Ethyl-2,2-dimethylpentane.  $CH_3$   $CH_2$ b) 2-Ethyl-4,4-dimethylpentane.  $CH_3$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_4$   $CH_5$   $CH_5$   $CH_5$   $CH_5$   $CH_5$   $CH_6$ 

d) 2,2,4-Trimethylhexane.

e) 1-tert-Butyl-2ethylpropane.

#### Solution:

# The correct answer is (d)

Give the correct IUPAC name for each of the following compounds:

4-ethyl-3,6-dimethyl octane.

(trans) 1-cloro -3-ethyl cyclo hexane.

#### Example:

The IUPAC name for CH3CH2 — CH — CH — CH2 — CH — CH3   
 
$$|$$
  $|$   $|$   $|$  CH3 CH3  $|$  CH2CH3

الإسم العالمي لهذا المركب هو:

- a) 6-Ethyl-3,4-dimethylheptane.
- b) 2-Ethyl-4,5-dimithylheptane.
- c) 3,4,6-Trimethyloctane.
- d) 3,5,6-Trimethyloctane.
- e) 2-(1-Methylpropyi)-4-methylhexyne.

#### Solution:

#### The correct answer is (c)

# 5/2 هاليدات الألكيــل

# Alkyl & Halogen Substituted (alkyl halides)

Functional group (المجموعة الوظيفية) = 
$$R - X$$
  
( $X = -F, -Cl, -Br, -I$ )

Example:

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br

# تسمية هالبدات الألكيل (Naming of alkyl halides)

يوجد طريقتين للتسمية:

1. الطريقة الشائعة (common name) وتكون كالتالى:

= name of alkyl + name of halide

(اسم الهاليد) (اسم الألكيل)

Example:

CH\_CH\_Br = ethyl Bromide

لا نستطيع تسمية جميع هاليدات الألكيل بهذه الطريقة، لأننا نعرف عدد محدود
 من أسماء مجموعات الألكيل.

نعامل الهالوجينات (X -) على أنها تفرع يمثلك أولوية أعلى من مجموعة الألكيا (X -) من حيث الترقيم.

#### Example:

❖ نرقم من الجهة الأقرب لـ Br

#### 2-Bromo-4-methyl Pentane

#### Example:

♦ نرقم من جهة ( -CI ) لأنها أقرب لطرف السلسلة

#### 4-Bromo-2-Chloro Hexane

# Example:

بما أن كل من (CI & Br) لها نفس الأولوية وتقع على نفس البعد من طرف السلسلة (موقع) فإننا نرقم من جهة (Br) لأن لها أعلى أولوية من حيث الترتيب الهجائي (إسم).

2-Bromo-5-chloro-3-methyl hexane

♦ نالحظ أن ترقيم ال (Br) متشابه من الجهتين لذلك نلجاً الى الأولوية الأقل رتبة من (X) وهي (R) لذلك نرقم من جهة (X) الأقرب لطرف السلسلة 4-Bromo - 5- ethyl - 2 - methyl heptane

#### Example:

Give an IUPAC name for CH2CIF?

#### Solution:

1-chloro-1-flouro methane

OR:

Chloro flouro methane

# Example:

Name the following compounds by the IUPAC system?

a) CH<sub>3</sub>CHFCH<sub>3</sub> b) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CHClCH<sub>3</sub>

#### Solution:

Write the structural formulas for the following compounds? اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية؟

ملاحظة: في حال كتابة الصيغة البنائية للمركب من الاسم، نقوم بوضع السلسلة الرئيسية ثم ترقيمها ووضع التفرعات عليها.

a) 2-bromo-3-methyl pentane

الآن نكمل ذرات الهيدروجين للمركب

b) 1,1,3,3-tetra chloro propane

c) 4-ethyl-2,2-di methyl hexane



Why the name given here is incorrect, give a correct name in each case?

لماذا الاسم المعطى هذا غير صحيح؟ اكتب الاسم الصحيح لكل حالة؟

♦ في هذا النوع من الاسئلة نقوم بالرسم حسب الاسم المعطى ثم نقوم بتسمية هذا المركب مجدداً حسب الطريقة الصحيحة التي تعلمناها.

a) 1-methylbutane

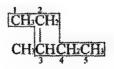
pentane الخطأ هو باختيار أطول سلسلة والصحيح هو

b) 2,3-di bromo propane



1,2-di bromo propane الخطأ من حيث الترقيم، والصحيح هو

c) 2-ethyl butane



3-methyl pentare هو باختيار أطول سلسلة والصحيح هو

d) 4-chloro-3-methylbutane

1-chloro-2-methyl butane الخطأ بالترقيم والصحيح هو

#### Example:

Which of the following is a correct IUPAC name?

من في هذه الأسماء صحيح حسب الطريقة العالمية للتسمية؟

a) 3,6-dimethyheptane

b) 5-methyl-3-ethylheptane

c) 5-ethyl-3-methylheptane

d) 4-ethyl-4-methlyheptane

e) 5-ethyl-3-methylheptane

Solution:

#### The correct answer is (d).

ولتصحيح باقي الأسماء

a) 2,5-dimethylheptane.

c) 3,4-dimethyloctane

b) 3-ethyl-5-methylheptane

e) 3-ethyl-5-methylheptane

# 2/6 قوى التجاذب بين الجزئيات (Inter molecular interaction)

يوجد لدينا ثلاث أنواع من قوى التجانب بين الجزيئات

1. Hydrogen Bonding (الرابطة الهيدروجينية)

يحدث مثل هذا النوع من الترابط عندما ترتبط ذرة الهيدروجين بأحد الذرات (N, O, F)

Example:

HO, NH, HF, CHOH, CHC-OH, CHNHCH,.....

# 2. Dipol-Dipol forces (قوى ثنائية القطب)

تكون هذه القوى للمركبات القطبية (Polar).

❖ ورد ذكر كيفية معرفة المركبات القطبية وغير القطبية بالوحدة الاولى.

#### Example:

#### 3. London forces (قوى لندن)

تكون هذه القوى للمركبات غير القطبية (non polar)

#### Example:

 $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ,  $C_2F_4$ ,  $C_5H_{10}$ , .....

# كيفية المقارنة من حيث درجة الغليان ("Boiling Point "Bp")

1. نقارن من حيث قوى التجاذب الرئيسية بين الجزيئات

Hydrogen Bonding > Dipol-Dipol >London ← → B.P ↑

#### Example:

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH > CH<sub>3</sub> - O - CH<sub>3</sub> H-bonding Dipol-Dipol

3. إذا تشابهت القوى الرئيسية والكتلة المولية ننظر الى الشكل Branching 
$$\uparrow \Rightarrow B.P \downarrow$$
 (التفرع)

CH<sub>3</sub>

# Example:

#### Example:

The hexane isomer with lowest boiling point is:

أحد متصاوغات الهيكسان الذي يمتلك أقل درجة غليان

a) n-hexane

- b) 2-methylpentane
- c) 2,2-dimethylbutane
- d) 3-methylpentane

#### Solution:

The correct answer is (c)

#### Example:

The constitutional isomer of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O that has the lower boiling point:

متصاوغ بنائي لــ CaHgO بمتلك أقل در جة غلبان

Solution:

CH3-O-CH2CH3

#### Example:

There are five constitutional isomers for  $C_6H_{14}$  Structures of three of

يوجد خمسة متصاوغات بنائية لـــ C6H14، ثلاثة من هذه المتصاوغات معطاة كالتالي:

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(A)

(C)

a) Draw stucturer for the other two isomers ( D,E ).

أرسم شكل المتصاوغين البنائيين الأخريين

D) CH<sub>3</sub> CH CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

E) CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> CH CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

Which one of the five isomers would have the highest boiling point.

من في هذه المصاوعات أعلى درجة غليان

A) CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> CH<sub>3</sub>

لأله أقل تفوح

Draw a line formula for (C).



أرسم الصيغة الخطية للمركب (C)

Give IUPAC name for (B).

أعط الإسم العالمي للمركب (B)

2,2-dimethylbutane.

#### Example:

Which of these compounds would give the highest boling point?

من في هذه المركبات يمتلك أعلى درجة غليان

- a) 2-Methylhexane
- b) Heptane
- c) 3,3-Dimethylpentane

- d) Hexane
- e) 2-Methylpentane

Solution:

The correct answer is (b)

لأنه أكثر عدد نرات كربون وأقل تفرع

#### Example:

Which is not an intermolecular attractive force?

من في هذه القوى ليست قوى تجاذب بن الجزيئات؟

- a) ion-ion
- b) van der Waals
- c) Dipole-dipole

- d) Resonance
- e) Hydrogen bonding

#### Solution:

The correct answer is (d)

Which compound would you expect to have the lowest boiling point?

Solution:

#### The correct answer is (c).

#### Example:

The isomer C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O with highest boiling point:

كان كل الدكنات في الهذال تملك H-Bonding عدا فرع (C) فهو dipol - dipol

Solution:

The answer is: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

\*) لأنه يمتلك رابطة هيدروجينية وأقل تفرع ممكن للصيغة المعطاة بالسؤال.

# (Conformation of Alkane) تشكل الألكاثات 2/7

- ❖ We have easy rotation around carbon-carbon single bond (C—C)

  لاينا سهولة بالدور ان حول الرابطة الأحادية بين ذرات الكربون
- Conformational isomers:

Isomer different in the rotation around single bond

المتصاوغات (isomers) التي تختلف عن بعضها البعض من حيث الدوران حـول الرابطة الأحادية تسمى بـ (conformational isomers).

# 1. Ethan CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>

سوف نقوم الآن برسم أشكال (new man) بحيث نختسار ذرتسي كربون
 متجاورتين يمثلكان أكبر عدد من التفرعات " أي مجموعة عدا الهيدروجين".

⇒ Stability ↑ ⇒ energy ↓ "or heat" ↓

الحرارة الطاقة الإستقرار

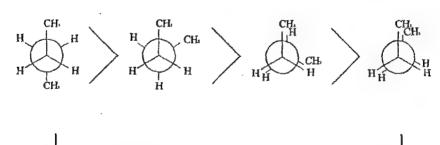
❖ في هذه الحالة يوجد شكلين فقط من أشكال (new man).

# 2. Propane CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

#### 3. butane CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>



- ♦ انتبه أموقع مجموعتي (-CH3) خلال الرسم.
- ♦ نلاحظ أنه يوجد لدينا أربع أشكال (new man).



Stability ↑ ⇒ energy ↓

⇒ Heat of combustion ↓

| Stability ↑ ⇒ energy ↓

| April |

#### 1-Bromo-2-chloro ethane

$$H \xrightarrow{Br} H$$

H H H

most stable (less energy)

least stable (more energy)

#### Example:

#### The least stable conformation of butane is:

#### التشكل الأقل استقرارا للبيوتان هو:

#### **Solution:**

فرع (b) هو أقل إستقارا الأن مجموعتي CH3 أقرب ما يمكن من بعضهم البعض

#### The correct answer is (b)

#### The most stable conformation of 1.2-Dibromoethane is:

Solution:

الجواب الصحيح ( )، لأن المجموعات الكبيرة "Bulky groups" ومي في هذه الحالسة تكسون ( Br، تكون أبعد بع كن عن بعضها البعض

#### The correct answer is (e)

## كيفية المقارنة بين أشكال (new man)

ا) ننظر إلى نقاط الإتصال، فإذا اختلفت نقاط الإتصال تكون العلاقة بين المركبين هي Constitutional isomers

#### Example:

\* نلاحظ إتصال الذرة الأمامية بالشكل (I) بمجموعتي (-CH<sub>3</sub>-) بينما بالشكل (II) متصلة بمجموعة واحدة فقط.

2)إذا تشابهت نقاط الإتصال، ننظر إلى الدوران حول الرابطة الأحادية ، فإذا اختلفوا من حيث الدوران حول الرابطة الأحادية ، تكون العلاقة:

#### Conformational

## (Cycloy Alkane) الألكاثات الحلقية 8/2

General formula (الصيغة العامة)  $= C_n H_{2n}$ 

Example



Cyclo propane

## تسمية الألكانات الحلقية Naming of Cyclo Alkane

❖ تكون نفس تسمية الألكانات بزيادة اسم cyclo قبل اسم السلسلة الرئيسية

## a) Mono substituted cyclo alkane

وجود تفرع واحد فقط على الحلقة

نقوم بالترقيم من هذا التفرع بأي اتجاه كان.

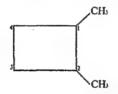
★ وكما ورد سابقاً نستطيع عدم كتابة الرقم (1) بالتسمية.

## b) Di substituted cyclo alkane

وجود تفرعين على الحلقة

❖ نرقم من التفرع صاحب الأعلى أولوية باتخاذ إتجاه الترقيم المناسب "الأقل مجموع".

#### 1-Bromo-3-methyl cyclo hexane



## 1,2-dimethyl cyclo butane

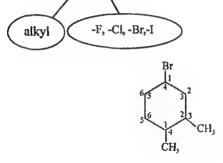
1-ethyl-3-iso propyl cyclo pentane (ethyl) لها اولوية أعلى من (iso propyl) لها اولوية أعلى من

الهجائي للحروف.

#### c) Tri substituted cyclo alkanes

وجود ثلاث مجموعات على الحلقة

في حال وجود أكثر من مجموعتين على الحلقة من نوع ( R, X ) نقوم بالترقيم حسب الأقل مجموع وليس الأولوية



1-Bromo-3,4-di methyl cyclo hexane (خاطئ) (1+3+4=8)

4-Bromo-1,2-di methyl cyclo hexane (صحيح) (4+1+2=7 ← أقل مجموع )

#### Example:

3-chloro-1-ethy-1-methyl cyclo pentane

#### Example:

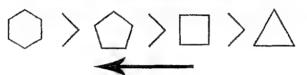
ارسم الصيغة البنائية للمركبات التالية Draw the structured formula for

a) 1,3-di methyl cyclo hexane

#### b) 1,2,3-tri chloro cyclo propane



## استقرار الألكانات الحلقية Stability of Cyclo Alkane



Stability ↑ ⇒ energy↓

(Heat of combustion ↓)

⇒ Angle Strain ↓ الضغط الزاوى

⇒ most stable cyclo alkane = cyclo hexane "اكثر الألكانات الحلقية استقرار"



⇒ least stable cyclo alkane = cyclo propane "أقل الألكانات الحلقية استقرار"



#### Example:

Which isomer of C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> would you expect to have the smallest heat of combustion?

أحد متصاوعات  $C_5H_{10}$  الذي يمتلك أقل حرارة إحتراق وهو:

- a) Cyclopentane
- b) Methylcyclobutane
- c) ethylcyclopropane
- d) cis-1,2-Dimethylcyclopropane

#### Solution:

## The correct answer is (a).

The cycloalkane with lowest angle strain is:

الألكان الحلقي الذي بمتلك أقل ضغط زاوي

a) 

b) 

c) 

e) 

المراكات الحلقي الذي المتلك أقل ضغط زاوي 

a) 

c)

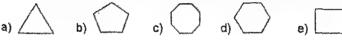
Solution:

The correct answer is (b)

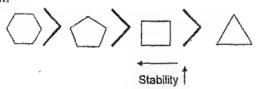
#### Example:

Which cyclolkane has the largest heat of combustion per  $CH_2$  group?

أي من الألكانات الحلقية يمثلك أكبر حرارة إحتراق لكل مجموعة من (CH<sub>2</sub>)؟



Solution:



Energy or heat of compustion \$\dagger\$

The correct answer is (a)

#### Cis-trans Isomerism in Cyclo alkanes



العلاقة بينهما هي:

Diasteriomers or Configurational or "cis-trans isomers"

- للتحويل من مركب إلى آخر "من cis إلى trans" يجب كسر الرابطة ثم تدويرها وربطها من جديد "كسر لف تركيب".
- ♦ وأي مركبين يكون الاختلاف بينهما على هذا النحو تكون العلاقة بينهما
   (Diasteriomers).

<u>Diasteriomers:</u> Have different physical properties like "Boiling point, melting point, solubility ....etc"

<u>الــ Diasteriomers</u>: تمتلك صفات فيزيائية مختلفة عن بعضها البعض مثل "درجة الإنصهار، الذائبية،... الخ"

- ❖ إمكانية حدوث الــ (trans, cis) فقط في حالة:
  - 1) Cyclo alkanes
  - 2) alkenes

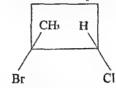
## ♦ ولحدوث الـ (cis, trans) يجب توفر شرطين أساسين

## 1) أن لا تمتلك ذرة الكربون مجموعتين متشابهتين:



(cis or trans) لا يصلح

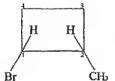
## 2) أن يكون هنالك على ذرتي الكربون مجموعة مشتركة:



(cis,trans) لا يصلح لعمل

لكن يستطيع علم شيء آخر نطلق عليه اسم (E,Z) وسوف ندرسه لاحقاً.

♦ إذا كان هنالك توضيح للاتجاه خلال الرسم فيجب تحديد (cis or trans) قبل
 كتابة الإسم.



(cis) 1-Bromo-2-methyl cyclo butane

(trans) 1-Chloro-1,3-di methyl cyclo pentane

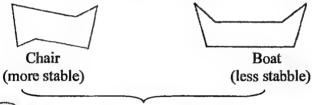


(trans) 1-Iodo-2-methyl cyclo propane

#### Cyclo Hexane

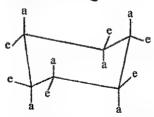
- اكثر الألكانات الحلقية دراسة واهتمام هو cyclo hexane لإستقراره العالمي وتنوع أشكاله.
  - العين شائعين لـ Cyclo hexane وهما لله يوجد شكلين شائعين لـ

Boat



Conformers

- والعلاقة بين هذين الشكلين هي conformational لأن التحويل بيتهما ناتج عن دوران حول الرابطة الأحادية.
  - ❖ سؤف تكون در استنا بشكل موسع عن الــ Chair.



a = axial

(عامودي)

e = equatorial (محوري)

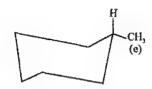
♦ من خلال هذه الرسمة نلاحظ عدم وجود (e) داخل الحلقة.

#### Mono substituted cyclo hexaneي جود مجموعة واحدة فقط على الحلقة

♦ عند وجود مجموعة واحدة فقط على الحلقة فإننا نضعها في موقع (e) " الوضع الأكثر استقر ارأ "

#### Example:

1-methyl cyclo hexane



#### وجود مجموعتين على الحلقة Di Substituted Cyclo Hexane

ψ ايكون المركب cis يجب على المجوعتين المتصلتين بالحلقة أن تكون (down, down) OR (up).

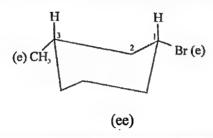
(down, up) OR (up, down) ← trans ليكون المركب

| Position. | Cis          | Trans        |
|-----------|--------------|--------------|
| 1,2       | (ae) or (ea) | (aa) or (ee) |
| 1,3       | (aa) or (ee) | (ae) or (ea) |
| 1,4       | (ae) or (ea) | (aa) or (ee) |

## (ee) أذا كان الاختيار بين (aa) أو (ee) فإننا نختار (ee).

#### Example:

#### (cis) 1-Bromo-3-methyl cyclo hexane



#### ملاحظة هامة:

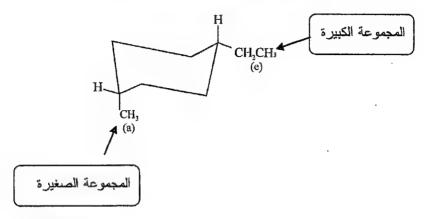
طلابي الأعرزاء إذا طلب بالسؤال رسم Cyclo hexane فيجسب رسم (chair conformation) مباشرة بلا تردد.

2) إذا كان الاختيار (ae) فإننا نضع المجموعة الكبيرة (Bulky group) في موقع (e) والصغيرة في موقع (a).



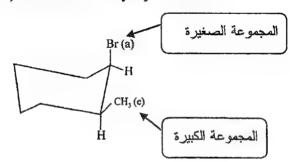
الحجم يزداد

#### (cis) 1-ethyl-4-methyl cyclo hexane



#### Example:

#### (cis) 1-Bromo-2-methyl cyclo hexane



#### Example:

#### Cis-1,3-Dibromocyclohexane is represented by structure (s):

#### Solution:

## The correct answer is (a)

What structure represents the most stable conformation of cis-1,3-dimethylcyclohexane?

#### Solution:

#### The correct answer is (b)

## Example:

Themost stable conformation of trans-I-tert-butyl-3-methylcyclohexane is the one in which:

- a) the tert-butyl group is axial and methyl is equatorial.
- b) the methyl group is axial and tert-butyl group is equatorial.
- c) both groups are axial.
- d) both groups are equatorial.
- e) the molecule is in the half chair conformation.

#### Solution:

#### The correct answer is (b)

Which conformation represents the most stable conformation of cis-l-tert-butyl-4-methylcyclohexane?

#### Solution:

#### The correct answer is (d)

## كيفية المقارنة بين الالكانات الحلقية (Cyclo Alkanes)

1) نقارن حسب نقاط الاتصال، إذا اختلفت

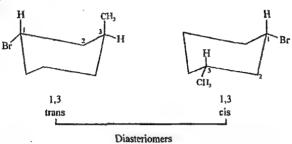
Constitutional isomers 

"Structural isomers"

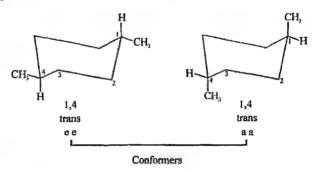
#### Example:

2) إذا تشابهت نقاط الاتصال ننظر إلى (cis, trans) فإذا اختلفوا في ذلك

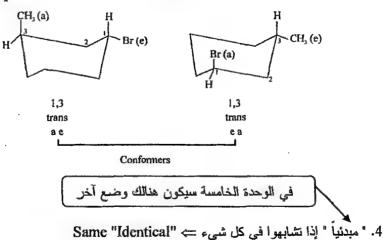
Diasteriomers ← "configurational"



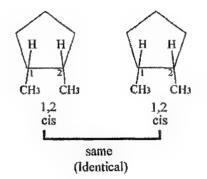
#### Example:

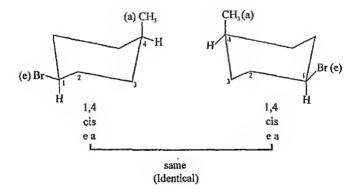


#### Example:



نفس المركب

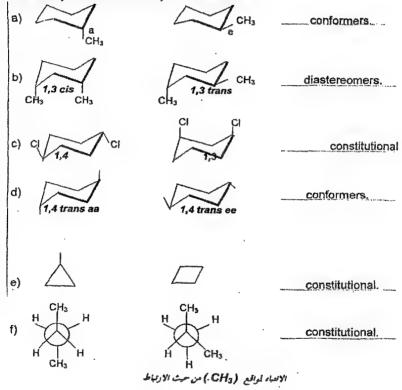




Describe each of the following pairs as conformers, diastereomers or constitutional isomers:

صف العلاقة بين هذه المركبات بأحد العلاقات التالية :

conformers, diastereomers, constitutional



Classify each of the following pairs as structural isomers "Constitutional isomers" configurational "Diasteriomers" isomers, conformational isomers or representing the same structure:

## (Reactions of Alkanes) الألكانات (2/9

تفاعلات الألكانات محدودة نوعاً ما لأن فاعيلة الألكانات منخفضة لإحتوائها على روابــط أحادية فقط (6-bonds).

1. Combustion reactions "oxidation reactions" "تفاعلات التأكسد" تفاعلات الاحتراق

♦ إن تفاعل أي مركب عضوي يحتوي على (C, H) فقط مع الأكسجين "تفاعــل
 إحتراق" ينتج عنه (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)

#### Example:

$$CH_4 + 2O_2$$
  $\longrightarrow$   $CO_2 + 2H_2O$   
 $2C_4H_{10} + 13O_2$   $\longrightarrow$   $8CO_2 + 10H_2O$ 

♦ بشكل عام في الكيمياء العضوية

## [O] Oxidation التأكسد (1

هو زيادة عدد ذرات الأكسجين (O) أو نقصان عدد ذرات الهيدروجين (H).

#### [R] Reduction الإختزال (2

هو نقصان عدد ذرات الأكسجين (O) أو زيادة عدد ذرات الهيدروجين (H).

CHOH 
$$[O]$$
 HCH  $[O]$  H-C-OH  $[O]$  CO<sub>2</sub>

In which compound is carbon more oxidized, formaldehyde (CH<sub>2</sub>O) or formic acid (HCO<sub>2</sub>H)?

في أي مركب يكون الكربون أكثر تأكسداً، بالفور مالدهايد (CH2O) أو حمض الفور ميك (HCO2H)؟

Solution:

In formic acid ( $HCO_2H$ ) لامتلاکه عدد أکبر من ذرات الأکسجين

Example:

O ∥ H C H more oxidized than CH₃OH

لأنها تحتوى على عدد أقل من ذرات الهيدروجين

## 2. (Halogenation of Alkanes) هلجنة الألكانات

Example:

$$R-H + X_2$$
 light (hv)  $R-X + H X$  or heat ( $\Delta$ )

$$CH_4 + Cl_2$$
  $hv$   $CH_3Cl + HCl$ 

3. عند عمل هلجنة للألكانات فإنه يمكن لذرة الهالوجين ان تستحل مكان أي ذرة هيدروجين بالألكان.

#### Example:

#### Example:

How many organic products can be obtained from the mono chlorination of 2-methyl butane?

كم عدد النواتج العضوية التي تستطيع الحصول عليها من عمل كاورة احادية كم عدد النواتج العضوية التي تستطيع الحصول عليها من عمل كاورة احادية كمهم كے مهم كے

Four Products نلاحظ وجود أربع نواتج مختلفة لذلك عند عمل هلجنة للألكانات يجب اختيار ألكان متماثل بحيث يعطمي ناتج
 واحد فقط للهلجنة (Synthetically useful).

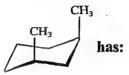
#### Example:

what is the number of monochlorinated products obtained upon the reaction of this compund

#### The correct answer is (a)

## 2/10 أسئلة عامة على الوحدة

The conformation



- a) torsional, steric and angle strain
- b) torsional and steric strain
- c) torsional and angle strain
- d) angle strain only

e) steric strain only

#### The correct answer is (c).

angle strain لا يحتوي على Cyclohexane إطلاقاً.

<u>Torisional strain</u>: هو النتافر بين إلكترونات الروابط ويكون عادة موجــود فــي جميــع الألكانات الحلقية.

 $-CH_3$  , -Cl, مثل (H) مثل (H) مثل (أي مجموعة عدا (H) مثل (Stericstrain :  $-CH_3$  , -Cl)

Which cycloalkane has the most ring strain? من في هذه الإلكاتات الحلقية يمتلك 'لى ضغط زادي؟

- a) Cyclopropan
- b) Cyclobutane
- c) Cyclopentane

- d) Cyclohexane
- e) Cycloheptane

#### The correct answer is (a)

# Which of the following represent a pair of constitutional isomers? من في هذه الأزواج يمثل متصاوغات بنائية؟

a) 
$$CH_3CH_2CH_2CH_3$$
 and  $CH_3CH CH_3$   
b)  $CH_3CH = CH_2$  and  $CH_2 = CHCH_3$   
c)  $Br$  and  $H$   $C = C$   $Br$   $H$   $C = C$   $H$ 

Solution:

b

C

d Conformational.

#### The correct answer is (a)

Complete each of the following drawings to represent the indicated structures:

b) The pentane (  $C_5H_{12}$  ) that has the lowest boiling point among the isomeric pentanes:

Which is the most stable conformation of cyclohexane?

ما هو الشكل الأكثر إستقرار للهكسان الحلقي؟

a) Chair

b) Twist

c) Boat

d) One-half chair

#### The correct answer is (a)

draw a compound with the formula of  $C_3H_8O$ , which has the lowest boiling point

أرسم المركب الذي يمتلك الصيغة 3H8O الذي يمتلك أقل درجة غليان

The number of structural (constitutional) isomers of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> is? عدد المتصاوغات البنائية للمركب C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> هو:

a. 7

b. 6

c. 5

d. 4

e.3

#### The correct answer is (d)

يوجد (4) متصاوفات بنائية (constitutional isomers) لهذا المركب وهي كالتالي:

للحظة هامة

قد يعترض بعض الطلاب مشكلة التمييز بين المركبات المتشابهه (Identical) والمتصاوغات البنانية (constitutional isomers) وللتغلب على هذه المشكلة نقوم بتسمية المركبات التي قمنا برسمها، والمركبات التي تتشابه اسمانها تكون متشابهه والمختلفة من حيث الاسماء تكون متصاوغات بنائية (constitutional isomers).

#### The most stable conformation of 1,2-Dibromoethane is:

The correct answer is (a)

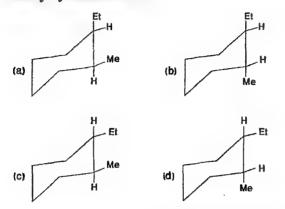
# Which of the following alkanes would have the highest boiling point?

(a) 
$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 - CH_3$$

(c) 
$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 - CH_3$$
  
 $CH_3$ 

#### The correct answer is (a)

# The most stable conformational isomer of *trans-1-ethyl-2-methylcyclohexane* is:



The correct answer is (c)

## الوحدة الثالثـة Chapter Three

الألكينات والألكاينات Alkenes & Alkynes

## (Alkenes) الألكينات (1/3

General formula (الصيفة العامسة) = C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>

#### Example:

$$CH_2 = CHCH_3 = Propene$$
  
 $(C_3H_6)$ 

## (Alkynes) الألكاينات (2/3

General formula (الصيفة العامة) = C<sub>n</sub>H<sub>(2n-2)</sub>

Functional group (المجموعة الوظيفية) = −C ≡ C−

Example:



 $HC \equiv CH = \text{ethyne (acytelene)}$ ( $C_2H_2$ )

## 3/3 تصنيف الهيدروكربونات غير المشبعة Classification of unsaturated hydrocarbons

1. accumulated system النظام التجميعي

وهي مركبات عضوية تكون فيها الروابط الثنائية متتابعة بدون فواصل.

$$C=C=C$$

Example:

2. Conjugated System النظام المترافق

هي مركبات عضوية تمتلك فيه فاصل بين الروابط الثنائية أو الثلاثية بحيث

لا يزيد عن رابطة أحادية واحدة فقط

$$C=C-C=C$$

$$C=C-C\equiv C$$

#### Example:



CH - CH - CH - CH

CH≡C-CH-CH-CH

## 3. Isolated System النظام المعزول

هي مركبات عضوية تمتلك فاصل بين الروابط الثنائية أو الثلاثية يزيد عن رابطة أحادية واحدة.

$$C=C-C-C=C$$

$$C=C-C-C=C$$

## Example:



#### Example:

Which of the following compounds have conjugated multiple bonds?

من في هذه المركبات يمثلك نظام روابط متعددة مترافق؟

#### Solution:





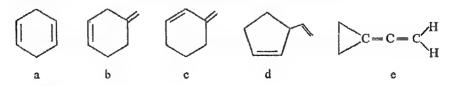




#### الجواب الصحيح هو فرع (c)

## Example:

the alkene that contains a conjugated double bond is:



#### Solution:

## The correct answer is (c)

## (Naming of Alkenes) تسمية الألكينات 4/3

نقوم بتسمية الألكينات كما هو الحال في تسمية الألكانات مع استبدال ane بـــ ene. مع تحديد موقع "رقم" الرابطة الثنائية.

#### Example:

3-bromo-2-methyl-1-butene

## Example:

5-bromo-1-chloro-3-methyl-3-hexane

❖ نلاحظ أن (C=C) تمتلك نفس ألرقم من الجهتين لــنلك نعتمــد علـــى المجموعة التي تليها بأولوية الترقيم وهي (X).

## Example:

4-bromo-3,6-di methyl-3-heptene.

tri أ di وجود مجموعتين أو ثلاث من (C = C) فإننا نضع di أو tri على التوالى قبل (ene).

#### Example:

2-Iodo-3-methyl-1,4-hexadiene

#### Example:

3-iso propyl-6-methyl-1,3,5-nona triene.

#### Example:

$$CH_2 = C(CH_1)CH = CH_2$$

نقوم بفك الأقواس قبل التسمية

$$CH_2 = C - CH = CH_2$$

2-methyl-1,3-butadien

## (Naming of Cyclo Alkenes) تسمية الألكينات الحلقية

♦ في حال وجود (C=C) داخل الحلقة فإننا نقوم بالنرقيم بالاعتماد على الأولوية بالترقيم بحيث تكون أرقام ذرات الكربون المكونة لـ(C=C) داخل الحلقة متتالية من حيث الترقيم وباختيار الاتجاء المناسب "الأقل مجموع".

#### Example:

4-methyl-1-cyclo hexene
OR 4-methyl cyclo hexene

♦ إذا كانت إحدى الذرات المكونة لــ(C = C) تمتلك تفرع فإننا نبدأ الترقيم منها
 بغض النظر عن الترقيم الأقل مجموع.

## Example:

1,5-dimethyl-1-cyclo pentene

4-bromo-1,2-dimethyl-1-cyclo hexene



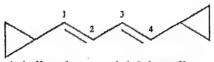
#### 1-methyl-1,3-cyclobutadiene

❖ يمكن للحلقة أن تعامل كتفرع وتكون الأولوية لها من حيث الترقيم نفس أولويــة مجموعة الألكيل (R ــــ).

# Example:

1-bromo-3-methyl-4-cyclo pentyl-1-butene

## Example:



1,4-dicyclo propyl-1,3-butadiene

## Example:

Write structural formulas for the following?

اكتب الصيغة البنائية للمركبات التالية؟

- a) 2,4-dimethyl-2-pentene.
- b) 1,2-dichloro cyclo butene.
- c) 2-chloro-1,3-butadiene.

#### Solution:

CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>

$$\begin{vmatrix}
CH_3 & CH_3 \\
1 & 1
\end{vmatrix}$$
a)  $CH_3C = CHCH - CH_2$ 

b) 
$$\sqrt[4]{\begin{bmatrix}C_1\\\\\\\\\\\\\\\\C_2\end{bmatrix}}$$

$$C1$$
|
c) CH<sub>2</sub>=C-CH=CH<sub>2</sub>

 $CH_2 = CH - = Viny$ 

 $CH_2 = CH - CH_2 = allyl$ 

## Example:

CH<sub>2</sub> = CH - Cl = Vinyl chloride (common name) 1-chloro-1-ethene (IUPAC)

CH<sub>2</sub> = CH - CH<sub>2</sub>Br = Allyl bromide (common name) 3-bromo-1-propene (IUPAC)

# Example:

#### The IUPAC name of

- a. 1,2-dimethcyclohexene
- c. 1,2-dimethycyclohexene
- e. 1,6- dimethycyclohexene
- b. 2,3-dimethycyclohexene
- d. 2-6-dimethycyclohexene

#### Solution:

# The correct answer is (e).

# (Naming of Alkynes) تسمية الألكاينات 6/3

نفس طريقة تسمية الألكينات لكن بدل (ene) نضع (yne).

## Example:

$$CH_{1}C = C - CH_{2}CH_{3}CH_{4}$$

4-Bromo-2-hexyne

C1 Br 
$$CH_2 - CH_2 C = C - CH_1 CH_2$$

1-Bromo-6-chloro-3-hexyne

في حال وجود (C=C) and (C=C) بنفس السلسلة، دائماً الأولوية بالترقيم — 
$$(C=C)$$
 إلا في حال كانت(C=C) أقرب لطرف السلسلة من (C=C).

## Example:

4-Bromo-3-methyl-1-heptene-5-yne

# Example:

$$CH_{CH} = CH_{CH} - CH_{$$

5-ethyl-3-Iodo-6-octene-1-yne

The correct IUPACE name for

$$H_3$$
 C — C — C — CH<sub>2</sub>
 $CH_2$  — CH<sub>3</sub>

- a) 3- Methy-4-hexyne
- b) 4-Methy-2-hexyne
- c) 2-Ethyl-3-pentyne
- d) 3-Ethyl-2-pentyne
- e) 3-Methy-2-hexyne

#### Solution:

## The correct answer is (b).

#### Example:

Write the structural formula for:

- a) Vinyl cyclo pentane
- b) Allyl cyclo propane

#### Solution:

## Cis-trans isomerism in alkenes

كما ذكرنا سابقاً كل من الــ (cis, trans) في حالة الألكانات الحلقيــة (cycloalkanes) والآن سوف نقوم بدر استها في حالة الألكينات (alkenes)

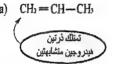
Which of the following compounds can exist as cis-trans isomers? من في هذه المركبات نستطيع ايجاده على شكل cis-trans?

a) Propene

- b) 3-hexene
- c) 2-methyl-2-butene
- d) 2-hexene

#### Solution:

بالاعتماد على الشروط التي ذكرناها سابقاً لحدوث cis-trans.



لا يستطيع عمل trans or cis

b) СН-СН-СН-СН-СН-СН-

يستطيع عمل trans or cis

لا يستطيع عمل trans or cis

d) CH-CH=CHCH-CH-CH-

trans or cis مسطيع عمل

## Example:

which of the following compounds shows cis-trans isomerism?

- a. 1 and 4 only.
- b. 1 and 2 only.
- c. 2 and 3 only.

- d. 2 and 4 only.
- e. 3 and 4 only.

### Solution:

## The correct answer is: (d)

Which can exist as cis-trans isomers.

- a) 1-Pentene b) 2-Hexene c) Cyclopentene d) 2-methyl-2-butens

#### Solution:

## The correct answer is (b)

#### Example:

Cis/trans isomerism is possible only in the case of:

- a) CH<sub>2</sub>=CBr<sub>2</sub>
- b) CH<sub>2</sub>=CHBr
- c) BrCH=CHBr

- d) Br<sub>2</sub>C=CHBr
- e) Br<sub>2</sub>C=CBr

#### Solution:

### The correct answer is (c)

## Example:

# Which can exist as cis-trans isomers:

من في هذه المتصاوغات يمكن أن يوجد على شكل متصاوعات (cis-trants)

- a. 1-Pentene
- b. 2-Hexene
- c. Cyclopentene
- d. 2-Methyl-2-butens

#### Solution:

## The correct answer is (b).

## Which of following compounds shows cis-trans isomerism?

من في هذه المركبات يستطيع عمل متصاوغات (cis-trant)؟

$$CH_3$$
  $CI$ 
 $CI - C = C - Br$ 
 $II$ 

- a) I and IV only
- b) I and II only
- c) II and III only

- d) II and IV only
- e) III and IV only

#### Solution:

# The correct answer is (d)

## Example:

## Which of the following does not show cis-trans isomerism?

- a. 1,2-dimethylcyclopentane
- b. 2-methyl-2-butene
- c. 2-butene
- d. 2,3-dichloro-2-pentene
- e. 1-chloro2-ethylcyclopropane.

#### Solution:

## The correct answer is (b)

♦ إذا ما ثم تحديد الإتجاه في شكل الألكين فيجب كتابــة (trans or cis) قبــل اســم
 الألكين.

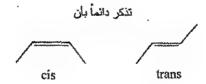
## Example:

$$\begin{array}{ccc}
H & CH, \\
C & CH$$

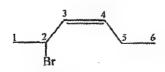
(trans) 4-Bromo-2-Pentene

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_4$ 
 $CH_5$ 
 $CH_5$ 
 $CH_5$ 
 $CH_5$ 

(cis) 3,4-di methyl-2-pentene

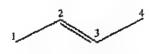


## Example:



(cis) 2-Bromo-3-hexene

## Example:



(trans) 2-butene

# (Reactions of Alkenes) الألكينات 3/7

يوجد نوعين رئيسيين لتفاعلات الألكينات:

- ا. تفاعل الإضافة (addition reaction).
- 2. تفاعل الكسر بالتأكسد (oxidation cleavage reaction).

# 1. Addition reactions تفاعلات الإضافة

❖ معظم هذه النفاعلات سوف نركز على إتجاه الإضافة فيها، ويكون على شكلين:

a) Syn addition

وهو اضافة على نفس الجهة

$$C = C + A - B \longrightarrow -C - C - C - C$$

b) Anti addition

وهو الإضافة على جهات متعاكسة

$$C = C + A - B \longrightarrow -\begin{bmatrix} 1 & B \\ C & C \end{bmatrix}$$

ويوجد عدة أنواع لتفاعلات الإضافة سنذكرها على التوالي

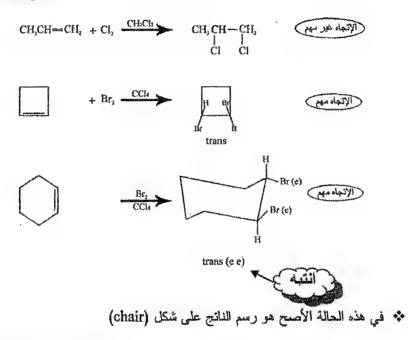
# 1. Addition of Halogens إضافة الهالوجينات

$$C = C + X - X \xrightarrow{CCl_1} - C - C - C$$

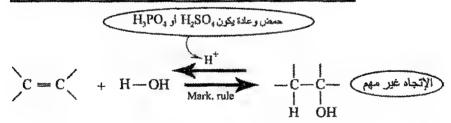
$$\downarrow Solvents X$$

$$\downarrow Solvents X$$
(anti addition)

نركز على الإتجاه فقط إذا كان للإتجاه أهمية (cis or trans) وبالأخص في حالة الألكانات الحلقية (Cycloalkanes).



# [ضافة الماء (التميؤ) (2. Addition of water (hydration



♦ تكون الإضافة في هذا التفاعل بالاعتماد على قاعدة ماركوفينكوف ( Rule)، والتسي تتضمن أن يذهب الهيدروجيسن لذرة الكربون التي تمثلك أكبر عدد من ذرات الهيدروجين والمجموعة الأخرى للذرة التي تمثلك أقل عدد مسن ذرات الهيدروجين.

# Example:

What is the chief product of the acid-catalyzed hydration of 2-methyl-2-butene?

#### Solution:

## The correct answer is (c).

What is the best choice of the reagent(s) of perform the following transformation?

$$CH_3CH_2$$
— $CH = CH_2$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_2$ 
 $CH_3$ 
 $CH_2$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

a)  $H_2O/H_2SO_4/\Delta$ 

- b)HCl then H<sub>2</sub>O
- c) BH<sub>3</sub> then H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/OH
- d) KMnO<sub>4</sub>/H+

Solution:

The correct answer is (a).

# 3. Addition of acids:

$$C = C \left( \begin{array}{ccc} + & H - A & \frac{\text{Mark}}{\text{rule}} & -C - C - & \text{of a publication} \\ & H & A & \end{array} \right)$$

$$CH_{3}CH = CH_{1} + H - Br$$

$$CH_{5}CH - CH_{5}$$

$$CH_{5}CH_{5}$$

$$CH_{5}CH_{5}$$

$$CH_{5}CH_{5}$$

$$CH_{5}CH_{5}$$

$$CH_{5}CH_{5}$$

$$CH_{5}CH_{2} - C - CH_{5}$$

$$CH_{5}CH_{5}$$

$$CH_{5}CH_{5}$$

$$CH_{5}CH_{5}$$

$$CH_{5}CH_{5}$$

ĊH:

$$C = C$$

$$H_2SO_{4(aq)}$$

$$H OH$$

$$H OH$$

$$C = C$$

$$H_2SO_4$$

$$C = C$$

$$H_2SO_4$$

$$C = C$$

$$H_2SO_4$$

$$H OSO_3H$$

# Example:

## Example:

Treating 1-methylcyclohexene with HCl would yield primarily which of these?

### Solution:

## The correct answer is (c)

Treating 1-methylcyclohexene with HCl would yield primarily which of those?

مفاعلة (1-methylcyclohexene) مع (HCl) سيؤدي إلى إنتاج أي من هذه

المركبات بشكل أساسي؟

Solution:

## The correct answer is (c).

# Electrophile (E<sup>+</sup>) المحب للإلكترونات 8/3

أيون موجب (+ve) أو جزئ متعادل بحيث لا يمتلك أزواج منفردة من الإلكترونات (lone pair of e's) ويتفاعل مع الجزيئات الغنية بالأكترونات.

# Example:

 $H^{+}$ ,  $Br^{+}$ ,  $Cl^{+}$ ,  $NO_{2}^{+}$ ,  $SO_{3}$ , .....etc

ميكاتيكية تفاعل الإضافة الألكتروفيلي للألكينات Mechanism of electrophilic addition to alkenes

سوف أركز على تفاعلات إضافة (H –X) للألكينات وتفسير قاعدة ماركوفينكوف.

إستقرار أيون الكربون الموجب Stability of carbocation 💠

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} R \\ R \\ \end{array} \begin{array}{c} H \\ \end{array}$$

R= rich of e 's "غنية بالالكترونات"

کلما زاد عدد مجموعات الألكيل (R) المتصلة بنزة الكربون الموجبة ازداد
 استقرار أيون الكربون الموجب (carbocation)

 $\Rightarrow$  No. of (R)  $\uparrow \Rightarrow$  stability of carbocation  $\uparrow$ 

# Addition of (H - X) to alkenes:

СЊСН—СЊ ∢

قاعدة ماركو فينكوف تعتمد على إستقرار أيون الكربون الموجب Mark's rule depends on the stability of carbocation.

♦ إذا طلب بالسؤال بيان الوسيط (Intermediate) للتفاعل يجب أن نكتب التفاعل على خطوتين:

#### Solution:

#### Example:

$$CH_3CH = C(CH_3)_2 + HI$$

#### Solution:

$$CH_1CH_2-\mathring{C}(CH_1)_2 + H^* \longrightarrow CH_1CH_2-\mathring{C}(CH_1)_1 + I^* \longrightarrow CH_1CH_1C(CH_1)_2$$

## Example:

Classify each of the following carbocation as primary (1°), secondary (2°) or tertiary (3°)?

صنف كل من أيونات الكربون الموجبة التالية إلى أولى، ثانوي أو ثالثي؟

- a) CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CHCH<sub>3</sub>
- b) (СН,), СН СН,
- c) CH3

#### Solution:

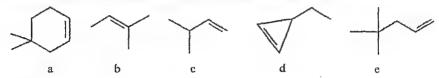
ننظر لعدد ذرات الكربون المتصلة بذرة الكربون الموجبة

a) 2°

b) 1°

c) 3°

Which of the following alkenes give the most stable carbocation intermediate upon reaction of alkene with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



#### Solution:

#### The correct answer is (b)

لأنه عند تفاعل هذا المركب مع الاكتروفيل  $(H^+)$  يتكون ايون كربون موجب ثلاثي ( $^{\circ}$ Carbocation) حسب بالتفاعل التالي:

## Example:

## Markovnikov addition of HCl to propene involves:

إضافة HCl للبروبين حسب قاعدة ماركوفينكوف تتضمن:

- a. Initial attack by a chloride ion.
- b. Initial attack by a chlorine atom.
- c. Isomerization of 1-chloropropane. d. Formation of a propyl cation.
- e. Formation of an isopropyl cation.

#### Solution:

## The correct answer is (e).

## Example:

one of the followings is the most stable carbocation:

a. 
$$(CH_3)_3C$$
—— $CH_2^+$ 

c. 
$$(CH_3)_3C^+$$

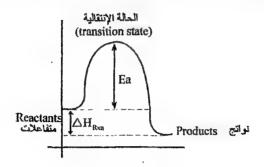
$$d \cdot CH_3 - CH^{\dagger} - CH_2CH_3$$

#### Solution:

## The correct answer is (c).

# رسوم لتمثيل طاقة التفاعل (Reaction Energy Diagram)

سوف أقوم بتوضيح بعض الرسومات وعلى الطلاب الأعزاء التركيز على هذه الرسومات

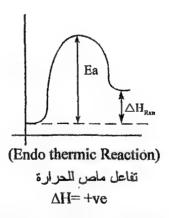


(Exo thermic Reaction)

$$\Delta H = -ve$$

طاقة التنشيط Ea = activation energy

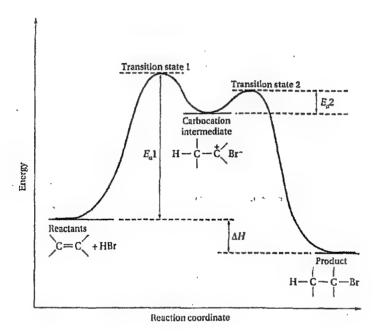
 $\Delta H_{Rxn}$  = Enthalpy for this reaction طاقة التفاعل



سرعة التفاعل ↓ Ea ↑ ⇒ Rate "speed" of the reaction

هذه الرسمة لبيان تفاعل الاضافة الالكتروفيلي للألكينات

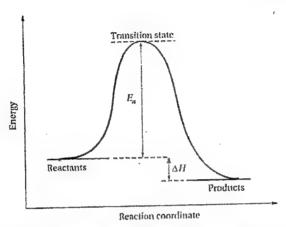
$$C = C + H - Br \longrightarrow -C - C - C - H - Br$$



❖ نلاحظ حدوث هذا التفاعل في خطوتين بحيث كانت الخطوة الاولى هي البطيئة بسبب امتلاكها لأكبر طاقة تتشيط (E<sub>a1</sub>) وبذلك تكون الخطوة الأولى هي الخطوة البطيئة والتي بدورها تحدد سرعة التفاعل ككل ( Rate Determining )، ونلاحظ أيضاً بأن التفاعل طارد للحرارة (Step

Sketch a reaction energy diagram for a one-step reaction that is very slow and slightly exothermic

قم برسم لتمثيل طاقة تفاعل يحدث بخطوة واحدة ويكون بطيء جداً وطارد للحرارة بشكل قليل.

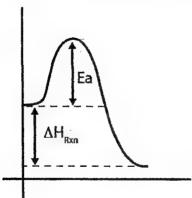


نجعل Ea كبيرة، وطاقة النواتج أقل من طاقة المتفاعلات بفارق بسيط.

Example:

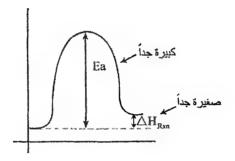
Draw a reaction energy diagram for a one-step reaction that is very fast and very exothermic?

قم برسم لتمثيل طاقة تفاعل يحدث بخطوة واحدة ويكون سريع جداً وطارد للحسرارة بشكل كبير؟



Draw a reaction energy diagram for a one-step reaction that is very slow and slightly endothermic?

قم برسم لتمثيل طاقة تفاعل يحدث بخطوة واحدة ويكون بطيئ جداً وماص المرارة بشكل قليل؟



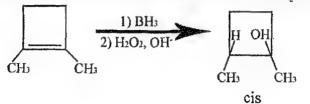
بطئ جداً (very slow) خداً (كبيرة جداً)

ماص للحرارة بشكل قليل (slightly endothermic)  $\Rightarrow$  طاقة النواتج أعلى من طاقة المتفاعلات بفارق بسيط.

trans

trans = anti وكل cis = syn بالضرورة كل cis = syn بالضرورة كل
 (لأن (H) و (OH) المضافتين غير متشابهتين)

♦ مثلاً في التفاعل السابق قمنا بإضافة OH,H بنفس الجهة وكان الناتج trans.



الإتجاه مهم

\*) بكــون

إذا كانت إحدى ذرات الكربون الكونة لـ (C=C) أو كليهما تمثلك تفرع إذا طلب منا بالسؤال كتابة الـ intermediate نقوم بالتالى:

## Example:

5) Addition of Hydrogen
$$C = C + H - H \xrightarrow{\text{catalyst}} - C - C - C - C - C - C + H - H$$
Syn addition

Catalysis = Ni, Pt, Pd/c (المحفزات)

في هذا التفاعل يكون الإتجاه مهم فقط إذا كانت(C=C) داخل حلقة وكل منهما تمثلك تفرع.

# (6) Addition to conjugated systems

#### a. Electrophilic additions to conjugated diens

$$CH_{2}=CH-CH=CH_{1}+HBr$$

$$CH_{3}-CH-CH=CH_{2}+CH_{3}-CH=CH_{4}-CH_{2}$$

$$Br$$

$$CH_{2}=CH-CH=CH_{2}+Br_{2}$$

$$Br$$

$$CH_{2}=CH-CH-CH_{2}$$

$$Br$$

$$Br$$

$$CH_{2}=CH-CH-CH_{2}$$

$$Br$$

$$Br$$

$$CH_{2}-CH=CH-CH_{2}$$

$$Br$$

$$Br$$

# The Diels - Alder reaction

## Example:

How could a diels – Alder reaction be used to synthesize the following compound?

كيف تستطيع تحضير هذا المركب بطريقة Diels - Alder؟

## Solution:

Complete the following reactions:

a) 
$$\downarrow$$
 CH<sub>2</sub>=CH-CN  $\rightarrow$ 

b) 
$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + NC - C = C - CN \longrightarrow$$

#### Solution:

a) 
$$+$$
  $CN$   $CN$   $CN$   $CN$ 

# 7) Oxidation of alkenes أكسدة الألكينات

# a. Oxidation with Permanganate (MnO-4)

(alkanes) والألكانات (alkenes) يستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الألكينات

## Example:

Distinguish between 1-butene and butane?

### Solution:

# 2) Oxidation Cleavage Reactions تفاعلات الكسر بالتأكسد

وتتضمن هذه التفاعلات عمل كسر (C=C) مع أكسدة لهذه الرابطة

#### 1. Ozonolysis of alkenes

$$O_3 = Ozone$$
 الأوزون  $C = O_3 + O = C$ 

Example:

قد يعطى السؤال بشكل عكسي، بحيث يعطى الناتج وتطلب المادة المتفاعلة. وفي هذا النوع من الاسئلة يوجد لدينا ثلاثة أنواع وهي:

1) إذا أعطى ناتجين مختلفين فإننا نقوم بالتوصيل فيما بينهم فقط.

$$A(C_{1}H_{12}) \xrightarrow{O_{3}} CH_{1}C - H + CH_{1}C - CH_{2}CH_{3}$$

$$A = CH_{1}CH = C - CH_{2}CH_{3}$$

2) إذا أعطى ناتج واحد فقط يمتلك نصف عدد ذرات الكربون للمادة المتفاعلة ويمتلك  $\binom{1}{C}$  واحدة فقط  $\binom{1}{C}$  يوجد ناتجين متشابهين نقوم بالتوصيل فيما بينهم، وتكون المادة المتفاعلة عبارة عن ألكين متماثل (Identical alkene)

#### Example:

$$A(C_8H_{12}) \xrightarrow{O_3} CH_3C - CH_3$$
only

Solution:

يوجد ناتجين متشابهين وهما

نقوم بالتوصيل بينهم.

0 إذا أعطى ناتج واحد فقط يمثلك مجموعتين (- - - - ) ونفس عدد ذرات الكربون للمادة المثفاعلة  $\Rightarrow$  المادة المثفاعلة هي الكين حلقي (cyclo) Alkenes)

نقوم بالترقيم بين المجموعتين ( $\frac{0}{C}$ ) وعمل حلقة بالاعتماد على هذا الترقيم ثم وضع التفرعات والرابطة الثنائية (C=C).

$$A = CH_3 \xrightarrow{2} CH_3$$

♦ النقاط الثلاثة السابقة تشمل معظم الحالات لكن قد يرد بعض الأسئلة تشمل النقطتين (2,3) معاً

Example:

$$A(C_{g}H_{g}) \xrightarrow{O_{3}} H \xrightarrow{C} CH_{2} \stackrel{O}{C} -H$$

Example:

Which alkene would yield CH<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH on ozonolysis and subsequent treatment with zink and acetic acid?

$$CH_3CCH_2CH_2CH_2CH = CH_2 \quad b) \qquad CH_3 \quad c) \qquad d) \qquad e) \qquad CH_3$$

$$CH_3 \quad CH_3 \quad c) \quad CH_3 \quad c)$$

Solution:

The correct answer is (e)

# (Reactions of Alkynes) نفاعلات الألكاينات

تكون تفاعلات الألكاينات مشابهة تقريباً لتفاعلات الألكينات مع اختلافات بسيطة. وسوف ندرس هنا تفاعلات الإضافة فقط (Addition Reactions).

# 1. Halogenation of Alkynes هلجنة الألكاينات

$$R-C \equiv C-R + X-X \xrightarrow{CCl_0} R \times C = C \times X$$

$$C = C \times X$$
Solvente anti addition
$$R \times C = C \times X$$
anti addition

يجب الانتباه لعدد المولات المضافة والإتجاه في حال اضافة 1 مول فقط.

$$CH_3 - C \equiv C - H + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_3 - C = C$$

$$Br \qquad H$$

$$trans$$

$$CH_3 - C \equiv C - CH_3$$

$$CH_3 - C \equiv C - CH_3$$

$$CH_4 - C - C - C - CH_3$$

$$CH_5 - C = C - CH_3$$

$$CH_6 - C - C - CH_3$$

$$CH_7 - C - C - C - CH_3$$

$$CH_7 - C - C - C - CH_3$$

إذا كانت المادة المتفاعلة على السهم فهذا يعني أن كمية المادة فاتضة (Excess)، ولذلك يجب أن نكمل التفاعل لنهايته مهما تتطلب عدد مو لات من المادة المتفاعلة.

$$CH_{2}-C \equiv C - CH_{2}CH_{3} \xrightarrow{Br_{2}} CH_{3}-C + CH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{3}-C = C - CH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{3}-C - C - CH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{3}-C - C - CH_{2}CH_{3}$$

$$Br Br$$

# 2. Addition of HX to alkyne

$$R - C \equiv C - R + H - X \qquad \frac{Mark}{rule} \qquad R \qquad X$$

$$R - C \equiv C - R + H - X \qquad \frac{Mark}{rule} \qquad R - C - C \qquad R$$

$$R - C = C \qquad + H - X \qquad \frac{Mark}{rule} \qquad R - C - C - R$$

♦ يجب الانتباه لعدد المولات المضافة والاتجاه في حال إضافة 1 مول.

$$CH_{3}-C \equiv C-CH_{3}+HBr$$

$$CH_{3}-C \equiv C-CH_{3}+HBr$$

$$CH_{3}-C \equiv C-CH_{3}+HBr$$

$$CH_{3}-C \equiv C-CH_{3}+HBr$$

$$CH_{3}-C \equiv C-CH_{3}+HCl$$

$$CH_{3}-C \equiv CH_{3}-CH_{3}-CH_{4}-C-CH_{5}$$

$$Excess = 5.5 ly = 0.5 ly =$$

#### Addition of 2 mol of HCl to 1-butyne would yield:

- a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>
- b) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
- c) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl
- d) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH CHCl
- e) CH<sub>3</sub>CHClCHClCH<sub>3</sub>

#### Solution:

#### The correct answer is (b).

$$CH_3CH_2 - C \equiv CH + 2HCl \rightarrow CH_3CH_2 - \begin{matrix} CI \\ cI \\ CI \end{matrix}$$

#### Example:

### Select the structure of the major product formed in the following reaction?

$$C \equiv CH$$

$$+ 2 HCI \longrightarrow 7$$

$$CH = CHCI \longrightarrow CH_2CHCI$$

$$2$$

$$a) \qquad b)$$

$$CCI_2CH_3 \longrightarrow CHCICH_2CI$$

$$C) \qquad d)$$

#### Solution:

### The correct answer is (c)

3. Hydrogenation of alkyne هدرجة الألكانيات 
$$R-C \equiv C-R$$
  $R = R-C$   $R-C-R$   $R = R-C$   $R = R$  (alkyne) (alkane)

Catalysis = Pt, Ni, Pd/C

(alkene) عند التفاعل بكمل للنهاية و لا يتوقف عند الألكين (\*

#### Example:

$$CH_3 C \equiv CH \xrightarrow{H_2} CH_3 CH_2 - CH_3$$

$$CH_3 C \equiv C CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3 CH_2 CH_2 CH_3$$

$$R-C \equiv C-R \xrightarrow{H_2} R C = C H$$

$$C = C H$$

$$Syn addition$$

(alkene) ويتوقف التفاعل عند الألكين

#### Example:

$$CH_1CH_2C \equiv CH$$
  $H_2$   $CH_3CH_2CH = CH_2$   $CH_3CH_2CH_2$   $CH_3CH_2CH_2$   $CH_3CH_2CH_2$   $CH_3CH_2CH_2$   $CH_3CH_2CH_2$ 

Which of the following is satisfactory method for the preparation of cis-2-pentene?

Lindlar's catalyst

- a. CH3CHBrCH2CH2CH3 + (CH3)3COK/(CH3)3COH
- b. CH<sub>3</sub>C == CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>, Pt
- c.  $CH_3C \equiv CCH_2CH_3 + H_2$ ,  $Ni_2B(P-2)$
- d. CH3C == CCH2CH3 + Li/liq. NH3

CCH2CH3 + H2 , Nt2B(P-2)

#### Solution:

#### The correct answer is (c).

#### Example:

Which of the following is satisfactory method for the preparation of cis-2-pentene?

- a. CH<sub>3</sub> CHBrCH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub> + (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> COK/ (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> COH
- b.  $CH_3 C \equiv CCH_2 CH_3 + H_2$ , pt
- c.  $CH_3 C \equiv CCH_2 CH_3 + H_2 Lind/ar$ 's
- d.  $CH_3 C \equiv CCH_2 CH_3 + Li/liq. NH_3$ .

#### Solution:

#### The correct answer is (c)

#### 3. Hydration of alkynes تميؤ الألكاينات

$$H_2SO_4$$
 حصن آوي مثل  $H$  OH  $H$  OH

اسم enol من (alkene + alcohol) جاء اسم

#### ملخص التفاعل:

نضيف ذرتين هيدروجين على ذرة الكربون التي تمتلك أكبر عدد من ذرات الهيدروجين و ( O ) على ذرة الكربون التي تمتلك أقل عدد من ذرات الهيدروجين مع كسر الرابطة الثلاثية.

#### Example:

❖ يصدر هذا ناتجين لأن كل من ذرتي الكربون المكونتين لـــ (C≡C) لأ تمتلكان ذرات هيدروجين.

$$C \Rightarrow CH$$

$$\frac{\text{HgSO}_{\bullet}}{\text{HoO, HgSO}_{\bullet}}$$

#### Acidity of Alkynes الألكايات 10/3

لإزالة ذرة الهيدروحين الطرفية (terminal hydrogen) بالألكاينات نحتاج إلى قاعدة قوية جداً وهي (amide) (NH<sub>2</sub>).

$$R-C \equiv CH + NH_2 \longrightarrow R-C \equiv C: + NH_3$$
from NaNH<sub>2</sub> alkynide anion

#### Example:

$$CH_3-C\equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3-C\equiv C$$
:  $Na^+ + NH_3$ 

#### Example:

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + NaNH_2$$
 no Rxn

بسبب عدم وجود ذرة هيدروجين طرفية (terminal hydrogen)

#### 11/3 أسئلة عامة على الوحدة

Give the major product(s) in each of the following reactions:

a) 
$$CH_3 - C \equiv CH$$
  $\xrightarrow{HCl}$   $CH_3 - C = CH_3$   $CH_3 - CH_3$ 

Complete each of the following equations by writing the structure of the major organic products (s). Indicate the <u>stereochemistry</u> where appropriate.

أكمل التفاعلات التالية وأكتب صيغة الناتج الرئيسي وبين الإتجاه إذا لزم. 
$$OH$$
  $CH_3$  
$$\frac{dilute}{H_2SO_4}$$

Cis-trans isomers are:

- a) diastereomers.
- b) enantiomers.
- c) conformational isomers.

- d) constitutional isomers, e
  - e) More than one of these

#### The correct answer is (a)

#### Complete the following reactions:

CH<sub>2</sub> 
$$\frac{1) O_3}{2) Za/AcOH}$$
  $O$  + HCH

$$CH_2 = \frac{1) O_3}{2) Za/AcOH}$$

$$CH_2 = \frac{CH_2}{Br}$$

$$Br$$

$$CH_3 - C = CH$$

$$Br$$

$$CH_3 - C = CH_3$$

$$Br$$

$$CH_3 - C - CH_3$$

$$Br$$

$$CH_4 - C - CH_3$$

$$Br$$

$$CH_5 - C - CH_4$$

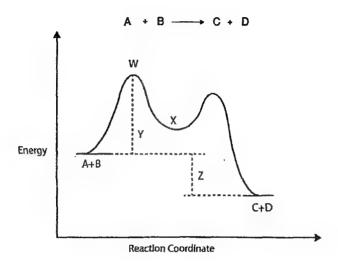
$$Br$$

$$CH_6 - CH_6$$

$$CH_7 - CH_8$$

$$CH_7 - CH_8$$

Examine the reaction energy diagram for the following reaction and answer the questions bellow.



| W | represents | *************************************** | X | represents | ., |
|---|------------|---|---|------------|----|
|   |            |   |   |            |    |

Answers:

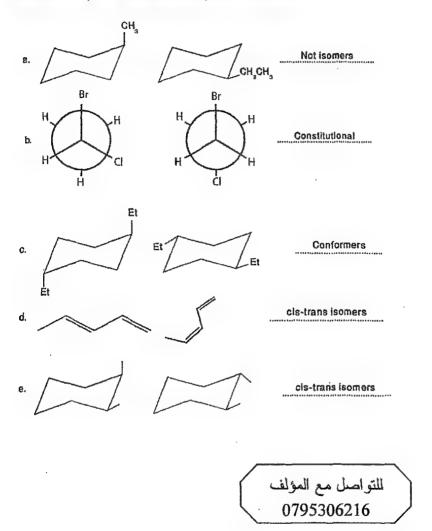
Transition state, intermediate

Y represents ...... Z represents ......

Answers:

Activation energy,  $\Delta$  H (Ethalpy)

Classify the following pairs of structures as structural isomers, conformers, cis-trans isomers, or not isomers:



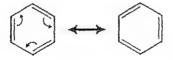
# الوحدة الرابعة Chapter Four

المركبات الأروماتية Aromatic Compounds ❖ للمركبات الأروماتية (Aromatic) صفات خاصة ومنطلبات معينة، ويوجد العديد من المركبات الأروماتية.

لكن سيكون تركيزنا في هذه المادة على حلقة البنزين (Benzene Ring).

#### **Benzene**

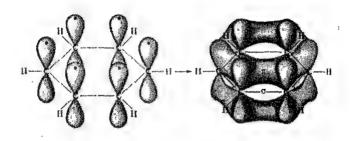
يمثلك البنزين شكلين من أشكال الطنين (two resonance structure) وهما:



 $\mathfrak{Sp}_2$  كل ذرات الكربون الموجودة في حلقة البنزين هو  $\mathfrak{Sp}_2$  .

 $\Rightarrow$  کل ذرة کربون تقوم بعمل شکل مثلث مسطح (trigonal planar).

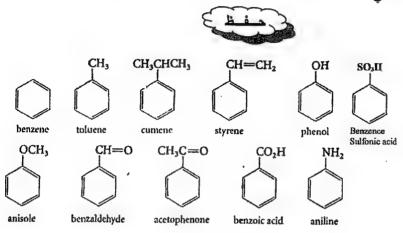
وكل ذرة كربون تمثلك فلك (P) عامودي على هذا الشكل وهو ما يــؤدي إلـــى عمل الطنين (resonance).



نستطيع تمثيل البنزين بشكل أبسط وهو (Kekulè Structure)

### 1/4 تسمية المركبات الأروماتية Nomane Clature of Aromatic Compounds

عند ارتباط حلقة البنزين بمجموعات معينة يطلق عليها اسم واحد فقط، وهي
 كالتالي:

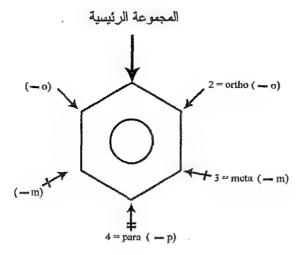


ولتسمية تفرعات جديدة لم تمر معنا سابقاً

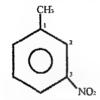
$$-NO_2 = Nitro$$

دائماً نرقم من المجموعة الرئيسية التي وجودها مع البنزين يعطى اسم معين وأولويسة المجموعات لتكون رئيسية هي:

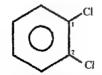
$$-c^{O} - c^{O} > -c^{O} - c^{O} > -c^{O} > -c^$$



في حال وجود مجموعتين فقط على حلقة البنزين نستطيع استبدال الأرقام بحروف للدلالة على الموقع.

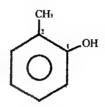


3-nitro toluene OR m-nitro toluene



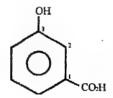
1,2-di Chloro Benzene OR O-di Chloro Benzene.





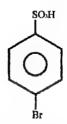
نلاحظ اعتماد OH كمجموعة رئيسية وليس CH<sub>3</sub> ، بالاعتماد على الأولوية التي ذكرت سابقاً

2-methy Phenol OR O-methyl Phenol



الحظ اعتماد CO<sub>2</sub>H كمجموعة رئيسية وليس OH ، بالاعتماد على الأولوية التي ذكرت سابقاً

3-hydroxy Benzoic acid OR m-hydroxy Benzoic acid.



P-Bromo Benzene Sulfonic acid.

m-amino Benzaldehyde.

$$O_2N \xrightarrow{6} \underbrace{\begin{array}{c} CH_3 \\ 1 \\ 2 \\ NO_2 \end{array}} NO_2$$

2,4,6- tri nitro toluene (TNT).

في حال وجود أكثر من مجموعة رئيسية من نفس النوع فإننا نعامل كل المجموعات على أنها تفرعات على حلقة البنزين.

#### Example:

1,2,4-tri methyl Benzene.

#### 💠 يمكن للبنزين أن تعامل كتفرع.

ونتذكر هذه المجموعات التي ذكرت بالوحدة الأولى

$$C_6H_5$$
 = Phynel ( = ph)

$$C_6H_5CH_2 = CH_2 - Benzyni$$

2-Bromo-3-phenyl Butane

Benzyl Chloride (Common name)
OR
1-Chloro-1-phenyl methane (IUPAC)

1,3,5- tri phenyl Benzene.

0-Benzyl phenol.

Di Benzyl OR 1,2-di phenyl ethane.

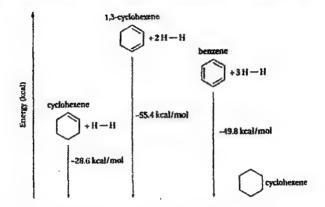
#### Example:

Name the following compounds?

#### Solution:

- a) 2,5-di Bromo toluene.
- b) Hexa Flouro Benzene (لم نكتب الأرقام لأن ذرة الفلور موجودة على كل ذرات الكربون داخل حلقة البنزين
- c) 1-ethyl-1-phenyl cyclo propane.

#### 2/4 طاقة الطنين للبنزين The resonance energy of benzene



نلاحظ من الرسمة أن البنزين أقل طاقة مما هو متوقع له "أكثر إستقرار" وهذا الإستقرار ناتج عن الطنين الذي تقوم به حلقة البنزين.

ونطلق على هذا الإنخفاض بالطاقة اسم:

♦ اذلك يعامل البنزين معاملة خاصة به وتفاعلات خاصة به ولا يعامل على أنه الكين.

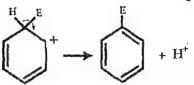
## 3/4 تفاعل الإستبدال الالكتروفيلي للمركبات الأروماتية Electrophilic aromatic substitution

$$\begin{bmatrix}
E^{+} & \downarrow^{+} & \longrightarrow \\
\downarrow^{+} & \longrightarrow$$

Benzonium ion (stable)

حفظ

ستقر



- ❖ كل التفاعلات التي سوف ندرسها في هذه الوحدة ستكون على هذا النمط مع اختلاف شكل (E⁺) في كل مرة.
  - نقاعل سوف نأخذه سأشرح كيفية تكون الـــ (E+) فقط.
    - التفاعلات التالية مطالبين بحفظها.

#### 1) Chlorination of Benzene

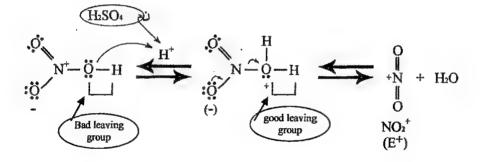
$$Cl - Cl + FeCl_3 \longrightarrow Cl_4 + FeCl_4$$
(E)

#### 2) Bromination of Benzene

$$Br - Br + FeBr_3 \longrightarrow Br^+ + FeBr_4^{-1}$$
 $(E^+)$ 

#### 3) Nitration of Benzene

$$(E^+)$$
 کیفیة تکون الــ ( $E^+$ 



#### 4) Sulfonation Reaction

$$\Rightarrow SO_3 = (E^+)$$

#### ) Fridel-Craft Alkylation

$$R - Cl$$
  $AlCl_3$   $R - Cl$   $R + AlCl_3$   $R + AlCl_3$   $R + AlCl_3$ 

#### 6) Fridel-Craft Acylation

$$\bigcirc + Cl - C - R \qquad AlCls \qquad \bigcirc C - R$$

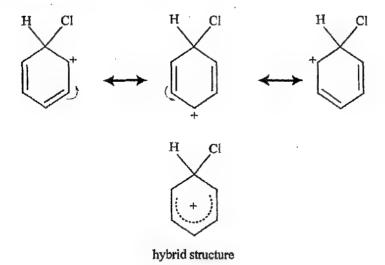
$$R - C - CI + AICI_{2} \longrightarrow R - C^{+} + AICI_{4}$$

$$(E)^{+}$$

#### 7) Alkylation

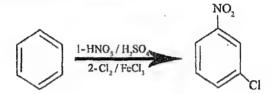
#### Example:

Draw the structure of the benzenonium ion intermediate formed upon reaction of benzene with Cl<sub>2</sub> / FeCl<sub>3</sub>



When benzene reacts with propene in the presence of H<sup>+</sup>, the structure of the electrophile is?

#### Complete the following reactions



### 4/4 المجموعات المنشطة والمثبطة لحلقة البنزيان "Ring-activating and ring-deactivating "Substituents"

- تصنف المجموعات المرتبطة بحلقة البنزين إلى نوعين رئيسييين وهما:
  - 1) مجموعات منشطة (Activating Groups).
  - 2) مجموعات مثبطة (DeactivatingGroups).

#### 1) Activating groups المجموعات المنشطة

وهي ما يطلق عليها أيضاً المجموعات المانحة للإلكترونات ( Electrons ). (Donating Groups

هي المجموعات التي تزيد الكثافة الاكترونية (electrons density) داخل حلقة البنزين.

وكما نعلم أن سبب تفاعل البنزين مع الالكتروفيل  $(E^+)$  هو غناه بالاكترونـات، لذلك عند زيادة الكثافة الالكترونية داخل حلقة البنزين فإننا نزيد سرعة تفاعــل البنزين مع الالكتروفيل  $(E^+)$ .

No. of activating groups  $\uparrow \Rightarrow$  Rate of electrophilic substitution Rxn  $\uparrow$ 

#### كيف نعرف أن المجموعة منشطة (Activating Group)؟

ننظر إلى الذرة الثانية بالمجموعة إذا كانت (H,C) أو كانت الذرة الأولى تحمل شحنة سالبة (-) فإن المجموعة تكون مجموعة منشطة  $\Rightarrow$  activating group

Example:

#### 2) Deactivationg Froups المجموعات المثبطة

وهي ما يطلق عليها أيضاً المجموعات الساحبة للإلكترونات (drawing groups).

تؤدي هذه المجموعات إلى تقليل الكثافة الاكترونية (electrons density) داخل حلقة البنزين وبذلك تقليل معدل سرعة تفاعل الاستبدال الاكتروفيلي لحلقة البنزين.

No. of deactivating groups  $\uparrow \Rightarrow$  Rate of electrophilic Substitution Rxn  $\downarrow$ 

#### كيف نعرف أن المجموعة مثبطة (deactivating group)؟

نظر إلى الذرة الثانية إذا لم تكن 
$$(H, C)$$
 فقط  $\Leftrightarrow$  deactivating

$$(X = F, Cl, Br, I)$$
 الذرة الأولى هالوجين ( $X = F, Cl, Br, I$ ).

#### Example:

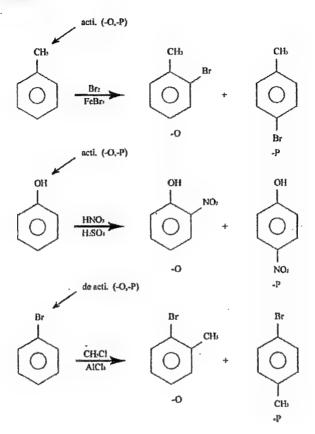
$$-NO_2$$
,  $-Br$ ,  $-C-OH$ ,  $-C-CH_3$ ,  $-SO_3H$   
 $-OCI$ ,  $-CN$ ,  $-CI$ ,  $-NH_3$ ,...........

الآن سوف ندرس إضافة مجموعة ثانية على حلقة البنزين.

♦ مكان المجموعة الثانية على حلقة البنزين يعتمد على نوع المجموعة الأولى الموجودة مسبقاً على الحلقة.

#### 1) Ortho-Para directing groups

$$(-O \cdot -P)$$
 مجموعات توجه على موقع



#### 2) meta-directing groups:

مجموعات توجه على موقع (m --)

(X=F,Cl, Br, I) ما عدد (Deactivating) کل المجموعات المثبطة (m-1).

#### Example:

Example:

تتفاعل حلقة البنزين اليمنى لأنها أكثر نشاطاً بسبب ارتباطها بمجموعة منشطة  $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$  بينما الحلقة الأخرى أفل نشاطاً بسبب ارتباطها بمجموعة مثبطة  $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$  . وكما نعلم فإن الجموعة المنشطة ثوجه على موقع (0,p)

الإضافة على أي حلقة لأن كلا الخلقتين متصلة بمجموعة مثبطة توجه على موقع (m)

| г                     | Substituent group  | Name of group                   | 7 |  |
|-----------------------|--|---------------------------------|---|--|
|                       | -NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>                | amino hydroxy, alkoxy acylamino |   |  |
| cting                 | -ОН, -ОСН <sub>3</sub> , -ОR                             |                                 |   |  |
| Meta-Directing        | O<br>-NHC-R  |                                 |   |  |
|                       | -CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , -R | alkyl                           |   |  |
|                       | -F:, -Cl:, -Br:, -1:                                     | halo                            |   |  |
|                       | :0: :0:<br>  | acyl, carboxy                   |   |  |
|                       | :0: :0:<br>  <br> -C-NH <sub>2</sub> -C-OR               | carboxamido, carboalkoxy        |   |  |
| Ortho, Para-Directing | :0:<br>  |                                 |   |  |
| ortho,                | -C=N:  | cyano                           |   |  |
| 3                     | -N.Ö.  | nítro                           |   |  |

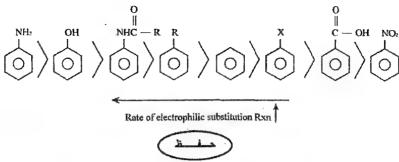
#### Example:

المركبات داخل المربعات هي الأكثر استقرار "most stable".

❖ المركبات داخل المربعات هي الأقل استقرار "less stable".

#### طلابي الأعزاء يجب أن ننتبه إلى النقاط التالية:

- 1) يكون استقرار الــ(Benzonium ion) أعلى ما يمكن إذا جـاءت الشــدنة الموجبة (+) تحت المجموعة المنشطة، وفي حالة (-X, -NH<sub>2</sub>, -OH) يكون هنالك وضع أكثر إستقرار بأن تخرج الشحنة الموجبــة خــارج حلقــة البنزين.
- 2) يكون استقرار الــ (Benzonium ion) أقل ما يمكن إذا جاءت الشحنة الموجبة (+) تحت المجموعة المثبطة (Deactivating)



Electrophilic ) وهذا الترتيب يبين سرعة التفاعل الالكتروفيلي (substitution Rxn لحلقة البنزين، بحيث يأتي السؤال لطلب سرعة عمل nitration)

#### Example:

The least reactive aromatic compound in electrophilic aromatic substation is:

#### Solution:

#### The correct answer is (c)

جميع حلقات البنزين في هذا السؤال تمتلك مجموعات منشطة (activating group) وهي (Br \_).

عند تحضير مركب يتكون من حلقة بنزين مع مجموعتين (two substituents) فمن المهم معرفة موقع كل مجموعة منهما للأخرى، لمعرفة من سيضاف أولاً ومن سيضاف ثانياً للحلقة.

#### Example:

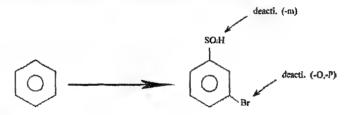
Prepare 2-Nitro toluene from Benzene?

نلحظ أن العلاقة بين المجموعتين هو (O -) لذلك نضيف (CH3) ثم (NO2) م

#### Solution:

#### Example:

Prepare 3-Bromo Benzene Sulfonic acid from Benzene?



#### Solution:

#### Example:

#### Solution:

#### 5/4 أسئلة عامة على الوحدة

#### **Questions:**

#### Complete the following Reactions?

Give the structure of each of the following Aromatic hydro carbons:

أعط شكل كل من المركبات الأروماتية الهيدروكربونية التالية:

a) C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>: has two possible ring substituted mono bromo derivatives?

اله  ${
m Br}$  عمر المافة اله المافة اله  ${
m C_8H_{10}}$ 

#### Solution:

#### والمركبين الناتجين عن إضافة (Br) هما:

### 

#### Solution:

#### Which of the following has the highest nitration?

The correct answer is (b)
المطلوب في هذا التفاعل بيان أي من المركبات يكون له أسرع تفاعل إضافة الكتروفيلي

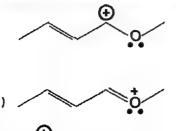
Which of the following is deactivating and o- and p-director?

# The correct answer is (d)

Complete the following reactions by writing the structure of the major product(s). indicate the stereochemistry where appropriate.

Draw the required structure in each of the following:

1. Two resonance structures for the following cation, indicating the atom that is going to bear the positive charge in each:

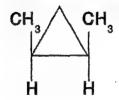


2)

2. The structure of the intermediate formed upon addition  $H_2O/H^+$  to 2-methyl-2-pentene.

3. Sec-butyl iodide

4. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> that shows cis - trans isomerism



5. The most stable resonance structure of the intermediate formed upon nitration of phenol.

6. C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> that forms only one mono-chlorinated compound upon treatment with Cl<sub>2</sub> in the presence of light.

7. The initiation step of the following reaction:

8. The structure of A in the following ozonolysis reaction is:

Solution:

Write the correct IUPAC name for each of the following structures:

2-methyl-1-octene-6-yne

2 Br

1-Bromo-3-ethyl-1-penten

3. CH<sub>3</sub>
CH<sub>3</sub>
Br

1,5-dibromo-1,2-dimethyl cyclohexane

4.

4-isopropyl-3-methyl octane

5. O<sub>2</sub>N Br

3-bromo-5-nitro phenol

6 CH<sub>2</sub>Br

1-bromo-1-phenyl methane OR Benzyl Bromide Show how you can synthesize each of the following stating from benzene.

1. 
$$CH_3$$
  $CH_3$   $CH_3$ 

# الوحدة الخامسة Chapter Five

المتصاوغات الفضائية STEREOISOMERISM وكما ورد سابقاً (الوحدة الأولى) فإن هذه المتصاوغات (isomers) تختلف عن بعضها البعض من حيث الإتجاه الفراغى (arrangement of the atoms in space).

# **Chirality and Enantiomers**

Chiral: mirror image, super imposable

له صورة لا تنطبق مع الأصل

#### Example:

- 1) one hand (اليد)
- (حذاء) shoe
- (الأذن) ear

Achiral: mirror image, superposable

ئسه حسورة تنطبسق مسبع الأحسل

# Example:

- 1) Ball (الكرة)
- 2) Book (الكتاب)

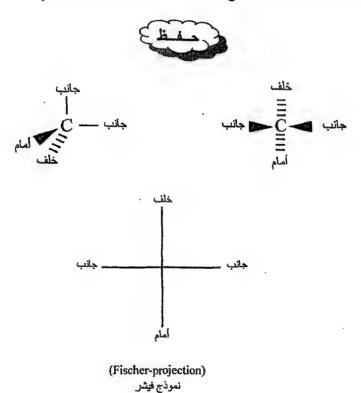
# Sterogenic centers "chiral center":

هو مركز يتكون من ذرة كربون محاطة بأربع مجموعات مختلفة.

كل (chiral center) سوف نقوم بوضع (\*) عليه لتمييزه

# 1/5 الصيغ ثلاثية الأبعاد Three Dimensional Formulas

يوجد لدينا ثلاثة أشكال لتوضيح المركبات العضوية ثلاثية الأبعاد وهي:



❖ Chiral = no plane of Symmetry

لا يمتلك الـ (Chiral) مستوى تماثل

أي أنه عند تمرير مستوى فاصل في منتصف Chiral فأنه لا يعطي جــزئين
 متشابهين.

# Example:



❖ Achiral = has aplane of symmetry

يمتلك الـ (achiral) مستوى تماثل

♣ أي أنه عند تمرير مستوى فاصل في منتصف الــ achiral فإنه يعطي جزيئن متشابهين تماماً.

# Example:



# ملاحظة هامة:

كل مركب يحتوي (Chiral Center) يكون chiral ما عدا الـــ meso "سوف ندرسه لاحقاً".

Locate the steriogenic center in 3-methyl hexane?

Solution:

# Example:

Find the steriogenic centers in:

a) 3-Iodo hexane.

- b) 2,3 di bromo butane.
- c) 3-methyl cyclo hexene
- d) 1-Bromo-1-flouro ethane.

#### Solution:

- b) CH-CH-CH-CH-| | Br Br
- c) CH<sub>1</sub>

في حال الحلقة نقوم بمقارنة الذرة الأولى من اليمين داخل الحلقة مع الذرة الأولى من اليسار للمركز المشكوك فيه فإذا تشابهت ننظر إلى الثانية وهكذا إلى أن نجد اختلاف.

فإذا وجدنا اختلاف خافات

وإذا لم نجد اختلاف

Example:

no sterio center ⇒ achiral

⇒ chiral

Example:

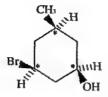
⇒ no sterio centers

 $\Rightarrow$  chiral

# ملاحظة:

achiral دائماً یکون (1,4- cyclo hexane)

Example:



⇒ chiral

# Chiral = optically active

يكون الـ chiral فعال للضوء.

أي عند تمرير موجة ضوئية داخل محلول يحتوي على (chiral molecule) فإن
 هذا الجزيء يتفاعل مع موجة الضوء ويحرفها.

Achiral = optically in active

يكون الـ achiral غير فعال للضوء

أي عند تمرير موجة ضوئية داخل محلول يحتوي على (achiral molecule)
 فأن هذا الجزيء لا يتفاعل مع هذه الموجة ويبقيها كما هي.

# achiral + chiral الآن سوف أكتب تعبيراً أشمل لكل من الـ ا



Chiral: mirror image, super imposable, no plane of symmetry, optically active.

Achiral: mirror image, superposable, has a plane of symmetry, optically in active.

# 5/2 الأولوية بترقيم المجموعات المتصلة بالـ Chiral Center

1) ننظر إلى أول ذرة بالمجموعة المتصلة بالـchiral center ونرقمها حسب العدد الذري (atomic number).

$$\Rightarrow -C = CH > -C(CH_1), > -CH = CH_2 > -CH(CH_1),$$

Assign apriority order to each of the following sets of groups:

حدد الأولوية بالترقيم لكل من المجموعات التالية:

a) 
$$-CH_{3}$$
,  $-CH(CH_{3})_{2}$ ,  $-H_{3}$ ,  $-NH_{2}$ 

c) 
$$-OCH_3$$
,  $-NHCH_3$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-OH$ 

d) 
$$-CH_2CH_3$$
,  $-CH_3CH_2CH_3$ ,  $-C(CH_3)_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$ 

e) 
$$-CN_1$$
,  $-NH_2$ ,  $-NHCH_3$ ,  $-CH_2OH$ 

f) 
$$-CO_2H$$
,  $-CO_3CH_3$ ,  $-OH$ ,  $-CH_2OH$ 

g) 
$$-C = CH_1$$
,  $-CH = CH_2$ ,  $-C(CH_3)_3$ ,  $-CH_3Br$ 

#### Solution:

a) 
$$-NH_2 > -CH(CH_3)_2 > -CH_3 > -H$$

b) 
$$-F > -OH > -CH_2OH > -CH_3$$

c) 
$$-OCH_1 > -OH > -NHCH_1 > -CH_2NH_1$$

d) 
$$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_2CH_3 > -CH_2CH_3$$

e) 
$$-NHCH_1 > -NH_2 > -CH_1OH > -CN$$

f) 
$$-OH > -CO_2CH$$
,  $> -CO_2H > -CH_2OH$ 

g) 
$$-CH_2Br > -C = CH > -C(CH_1)_1 > -CH = CH_2$$

# Example:

Assign the priority order to:

حدد الاولوية بالترقيم لكل من:

a) 
$$-CH=CH_2$$
,  $-$ 

b) 
$$-CH=O$$
,  $-CH=CH_2$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2OH$ 

#### Solution:

b) 
$$-CH=O > -CH_1OH > -CH=CH_1 > -CH_2CH_3$$

# Configuration and the (R-S) convention:



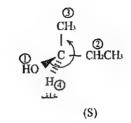
Clock wise مع عقارب الساعة (R) Counter clock wise عكس عقارب الساعة عكس (S)

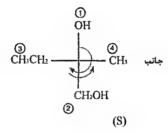
# كيفية تحديد (R,S) للمركب

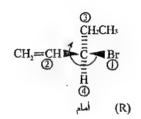
- 1) نرقم الأربع مجموعات المحيطة بالـــ chiral center حسب الأولويــة بالترقيم من  $1 \rightarrow 4$ .
  - نوصل بين  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  على التوالي.
    - 3) ننظر إلى موقع المجموعة الرابعة.
  - a إذا كانت بالأمام أو الخلف يبقى الإتجاه كما هو.
    - (b إذا كانت على أحد الجانبين نعكس الإنجاه.

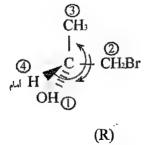
# استثناء Exception

نتبع القواعد السابقة إلا في هذا الشكل \_ c \_ إذا جاءت المجوعة الرابعة بالأمام فأننا نضطر إلى عكس الإتجاه.









💠 نعكس الإتجاه لأن المجموعة رقم (4) جاءت بالأمام في هذا الشكل.

# Draw the required structure in each of the following:

a) A chiral molecule C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>

Answer: ClCH2C\*—CH3

# Example:

# Which structure represents (S)-2- bromobutane?

a) I b) II c) III d) more than one of these e) none of these

#### Solution:

# The correct answer is (b).

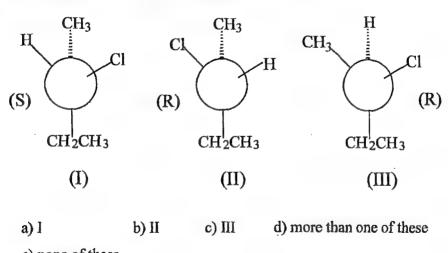
Which structure represents (R)-1-chloro-1-fluoroethane?

Solution:

# The correct answer is (b).

# Example:

Which structure represents (S)-2-Chlorobutane?

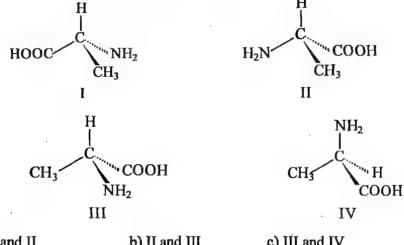


e) none of these

#### Solution:

# The correct answer is (a).

Which of the following compounds has S configuration?



- a) I and II
- b) II and III
- c) III and IV

- d) I only
- e) II only

# Solution:

# The correct answer is (e).

♦ عند تسمية المركبات التي تحتوي one chiral center فيجب تحديد (R,S) للمركب ثم كتابة الإسم كما تعلمنا سابقاً.

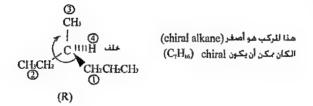
Example:

نقوم برسم المركب بشكل اعتيادي بدون تحديد الإتجاه لتسهيل تسميته

(R) 2-Bromo Butane

#### Example:

#### ن ملاحظة هامة:



# اذا أعطى الاسم وطلب الشكل:

نقوم برسم المركب بشكل اعتبادي ثم نحدد المداسب chiral center ونوزع المجموعات حوله حسب طريقة Fischer لإعطاء الإتجاه المناسب (R or S).

# Example:

Draw the structure of:

- a) (S) 2-phenyl butane.
- b) (R) 3-methyl -1- pentene.
- c) (S) 3-methyl cyclo pentene.

# Solution:

а) Сн. -\*Сн- Сн.Сн.

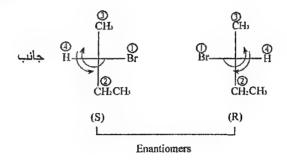
ملاحظة: في حال الرسم للتسهيل نجعل المجموعة الرابعة دائماً للخلف.

CH<sub>2</sub> = CH - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>

c) CH<sub>b</sub>
(S)

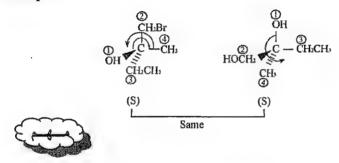
كيفية المقارنة بين الجزيئات في حال وجود one chiral center.

1) إذا تغير التوزيع 
⇒ Enantiomers (1



# 2) إذا لم يتغير التوزيع $\Rightarrow$ (Identical)

# Example:



- Enantiomers have some physical properties (B.p, m.p,...) but different:
  - 1) Reaction with Chiral reagent.
  - 2) Optical activity.

الــ Enantiomers تمتلك نفس الصفات الفيزيائية مثل درجة الغليان، درجة الانصهار ... الخ. لكنها تختلف عن بعضها البعض من حيث:

- (Chiral) التفاعل مع مركب (Chiral).
  - 2) الفاعلية الضوئية.

#### **Enantiomers are:**

- a) molecules that have a mirror image
- b) molecules that have at least one stereocenter.
- c) non-superposable molecules
- d) non-superposable constitutional isomers.
- e) non-superposable molecules that are mirror images of each other.

#### Solution:

#### The correct answer is (e).

#### Example:

Which of the following is true of enantiomers? They have different:

a. Density

b. Chemical reactivity toward achiral reagents

c. Boiling point

d. Specific rotation

e. Melting point

#### Solution:

# The correct answer is (d).

# Example:

Which of the following is not true of enantiomers? They have the same?

- a) boiling point
- b) melting point
- c) Chemical reactivity toward chiral reagents.
- d) density
- e) chemical reactivity toward achiral reagents

#### Solution:

# The correct answer is (c).

# The E-Z convention for cis, trans isomers:

في حال كانت الأربع مجموعات المتصلة بـ ( C = C ) مختلفة و لا يوجد مجموعة مشتركة بين الذرتين المتجاورتين، فإننا لا نستطيع تحديد (cis, trans) للمركب ونستعيض عنها بـ (E,Z).

للتحويل بين المركبين نقوم بالتالى: (كسر - لف - تركيب)

نقوم بترقيم المجموعات المتصلة بكل ذرة كربون على حدة حسب الأولوية بالترقيم التي تعلمناها بـــ (R,S) ثم نحدد هل المركب (Z or E).

وتسمية المركبات كما هو الحال في (cis, trans) بوضع (Z,E) مكان (cis, trans)

# (E) 3- Bromo -4- chloro-1, 3-pentadien

# Example:

# (Z) 2-Chloro -1-phenyl -1-propene

(الاسم غير مطلوب هذا)

﴿ عزيزي الطالب (Z,E) أشمل من (trans, cis)

وبذلك نستطيع أن نسمي (cis, trans) بدلالة (Z,E) لكن العكس غير صحيح.

The correct IUPAC name for.

$$CH_3$$
  $CI$   $CH_2$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_4$   $CH_5$   $CH$ 

- a. (E)-2-Bromo-3-chloro-2-hexene.
- b, (E)-2-Bromo-3-chloro-3-hexene.
- c. (Z)-5-Bromo-4-chloro-4-hexene.
- d. (Z)-2-Bromo-3-chloro-2-hexene.
- e. (E)-5-bromo-4-chloro-4-hexene.

#### Solution:

#### The correct answer is (a)

# Example:

Which is acorrect name for.

- a. (E)-1-Bromo-1-chloro-2-methyl-1-hexene.
- b. (Z)-1-Bromo-1-chloro-2-methyl-1-hexene.
- c. (E)-2-Bromochloromethylenehexane.
- d. (Z)-2- Bromochloromethylenehexane.
- e. 2-(E,Z)- Bromochloromethyl-1-hexene.

#### Solution:

# The correct answer is (a)

# 3/5 الضوء المستقطب والفاعلية الضوئية Polarized light and optical activity

💠 ما يهمنا من هذا الموضوع هو هذا القانون:



$$[\infty]_D = \frac{\infty}{c.1}$$

 $[\infty]_D = \text{Specific Rotation}(\circ)$ 

الدوران النوعي: كل جزئي Chiral يكون له دوران نوعي محدد لا يتغير وهذه خاصية فيزياتية ثابتة له كدرجة الانصهار ودرجة الغليان مثلاً:

 $\infty$  = Observed Rotation (°)

الدوران الملاحظ ويتم قياسه مباشرة من خلال جهاز يدعى بــ Polarimeter.

c = concentration of chiral molecule (g/ml)

تركيز الجزىء الـ Chiral

وتذكر بأن

l = tube length (dm)

طول الأنبوب الموجود داخل الجهاز

وتذكر بأن 1dm = 10 cm

# Example:



Camphor is optically active. A camphor sample (1.5g) dissolved in ethanel (optically inactive) to a total volume of 50 ml, placed in a 5-cm polarimeter sample tube, gives an observed rotation of +0.66° at 20°C (using the sodium D-line). Calculate and express the specific rotation of camphor.

#### Solution:

$$m=1.5g$$

v=50 ml

1=5cm = 0.5 dm

$$\infty = +0.66$$

$$\Rightarrow C = \frac{m}{v} = \frac{1.5}{50} = 0.03 \text{g/ml}$$

$$\infty = +0.66$$

$$\Rightarrow [\infty]_D = \frac{+0.66}{0.03 \times 0.5}$$

إذا كانت إشارة

$$[\infty]_D$$
 = + ve  $\Rightarrow$  Dextro rotatory أي ينحرف الضوء مع عقارب الساعة  $[\infty]_D$  = - ve  $\Rightarrow$  Levo rotatory أي ينحرف الضوء عكس عقارب الساعة

وهذه الإشارة لا توجد علاقة بينها وبين (R,S) للمركب إطلاقًا.

#### Example:

assuming that the observed rotation for 50 ml of an aqueous solution containing 2.0 g of R-2-bromobutane, placed in 2.0 dm sample tube is -2.0°. the specific rotation of S-2-bromobutane is:

- a. +50°
- b. -50°
- c. +25°
- d. -25°
- e. none of the above

#### Solution:

# The correct answer is (c)

V= 50 ml m=2g l=2 dm 
$$\alpha$$
 = -2°

$$\Rightarrow c = \frac{m}{v} = \frac{2}{50} = 0.04g/ml$$

$$\Rightarrow [\alpha]D = \frac{\alpha}{c \cdot \epsilon}$$

$$[\alpha]D = \frac{-2}{0.04 \times 2} = -25^{\circ}$$

هذه الاجابة تكون لـ (R) 2-bromobutane) أما لـ ((S) 2-bromobutane) فنده الاجابة تكون لـ (الإجابة مع عكس الاشارة ويذلك تصبح (25°)

(R),2-chlorobutane has specific rotation  $[a]^{25}$  of +15.3, while (S)-2-chlorobutane has  $[a]^{25}$  of:

- a. +15.3
- b. -31.5
- c. -13.5
- d. -15.3

#### Solution:

# The correct answer is (d)

#### Example:

The concentration of cholesterol dissolved in chloroform is 6.15 g per 100 mL of solution. A portion of this solution in a 5-cm polarimeter tube causes an observed rotatin of  $-1.20^{\circ}$ . Calculate the specific rotation of cholesterol.

$$C = 6.15 = 0.0615 \text{ g/ml}.$$

$$L = 5 = 0.5 \, dm$$

$$= -1.20^{\circ} = 0.0615/100 \times 0.5$$

$$= -1.20 = -1.20 = -39.8^{\circ}$$

$$0.0615 \times 0.5 = 0.03075$$

# Which of the following is true about any (R)- enantiomer?

- a) It is dextrorotatory
- b) It is levorotatory.
- c) It is an equal mixture of (+) and (-)
- d) It is the mirror image of the (S)-enantiomer.
- e) (R) indicates a racemic mixture.

#### Solution:

#### The correct answer is (d).

# Compounds with more than one steriogenic center

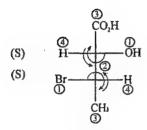
مركبات تحتوي أكثر من (one chiral center)

سوف ندرس مركبات تحتوي (two sterio centers) فقط.

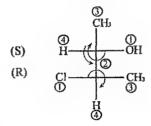
الخر كمجموعة واحدة ونطبق نفس القواعد السابقة.

❖ ولتسمية هذا المركب، نقوم بتبسيطه ثم كتابة أرقام الــ (Chiral center) مع توزيعهم (R,S).

(2R, 3S) 2-Bromo-3-Chloro butane



# Example:



# Meso Compounds:



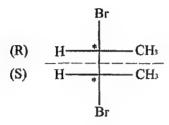
Meso = molecule contains at least two steriogenic centers with a plane of symmetry

جزيء يحتوي على (two sterio centers) ويمتلك مستوى تماثل داخل نفس الجزيء

 $\Rightarrow$  Meso = achiral, optically in active

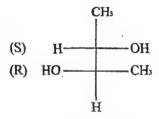
$$\Rightarrow [\infty]_D = zero$$

م على meso يكون achiral اكن ليس كل achiral يكون • حل هجه مناطقة على المناطقة على المناطقة على المناطقة المناطق



meso (achiral)

- ♦ نلاحظ وجود مستوى تماثل بشكل واضح بين المركزين لذلك يكون المركب (meso)
- نلاحظ أن المجموعات بالأعلى مشابهة للمجموعات بالأسفل وأن أحد المركزين (R) والأخر (S).



meso (achiral)

- هنا لايوجد مستوى تماثل واضح بين المركزين، وهذا لا ينفي وجوده، لذلك نقوم بفحص (S,R) للمركب للتأكد أو النفي.
- في هذا المركب المجموعات بالأعلى مشابهة للمجموعات بالأسفل وأن أحد المركزين (R) والآخر (S). وهذا يدل على وجود مستوى تماثل لكننا لا نستطيع رؤيته بشكل مباشر مما يدل على أن المركب.

Meso ←

♦ في الحلقات يصعب تحديد (R,S) لذلك لمعرفة أن المركب (meso) أم لا هو:

1. وجود two steriocenters

2. وجود مستوى تماثل واضح داخل المركب.

#### Example:



meso (achiral)



no chiral centers => achiral (not meso)

هذا المركب لا يحتوي على "chiral center".

⇒ يكون achiral فقط وليس meso.

## Example:

achiral (not meso)

no chiral centers

## Example:

## one of the following is optically active:

a. 2-chloropropane

b. (2R,3S)-2,3-dichlorobutane

c. 3-chloropentane

d. 2-pentanol

## Solution:

The correct answer is (d)

#### Which statement is not true for a meso compound?

- a) the specific rotation is O°.
- b) There are one or more planes of symmetry.
- c) A single molecule is identical to its mirror image.
- d) More than one stereocenter must be present.
- e) The stereochemical labels, (R) and (S), must be identical for each stereocenter.

#### Solution:

## The correct answer is (e).

#### Example:

## What can be said with certainty if a compound has $\left[\alpha\right]_{D}^{25} = -9.25^{\circ}$ ?

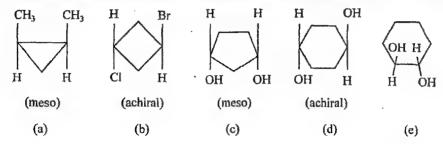
- a) The compound has the (S) configuration.
- b) The compound has the (R) configuration.
- c) The compound is not a meso form.
- d) The compound possesses only one stereocenter.
- e) The compound possesses more than one chiral center.

1-11

. فقط. (Optically active) من خلال قيمة  $[lpha]_D^{25}$  نستطيع معرفة أن المركب فعال للضوء

## The correct answer is (c).

## Which compound does not possess a plane of symmetry? (Chiral)



#### Solution:

## The correct answer is (e).

## Example:

## The meso compound among the following is:

#### Solution:

## The correct answer is (c).

## One of the followings is a meso compound:

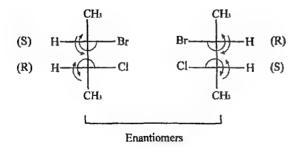
- a. (R,R)-2,3-dichlorobutane
- b. (R,S)-2,3-dichlorobutane
- c. (R)-2-chlorobutane
- d. (S,S)-2,3-dichlorobutane

#### Solution:

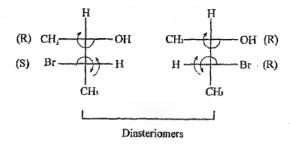
## The correct answer is (b)

## كيفية المقارنة في حال وجود (Two Chiral Centers):

#### Example:



Diasteriomers 
$$\Leftrightarrow$$
 الله تغير توزيع مركز واحد فقط

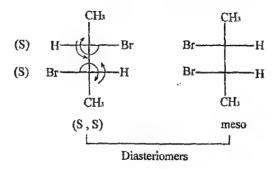


## Same (Identical) $\Leftarrow$ كما هو $\Rightarrow$ (3

## Example:

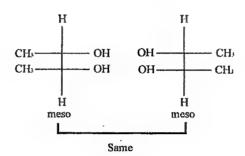
## Diasteriomers = meso إذا كان أحد المركبين (4

#### Example:



# Same ← meso إذا كان كلا المركبين (Identical)

#### Example:



#### Example:

# Which of the following is a diastereomer of (2S,3S)-2,3-dibromobutane?

- a. (2R,3R)-2,3-dibromobutane
- b. 2,2-dibromobutane
- c. meso-2,3-dibromobutane
- d. there is no diasteremers
- e. I-1,2-dibromobutane

#### Solution:

## The correct answer is (c)

## Example:

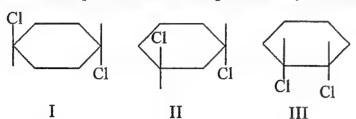
# Cis-1,2-dichlorocyclopentane and its trans-isomer are related to each other as:

- a. enantiomers
- b. diastereomers
- c. Meso compound
- d. Conformers

#### Solution:

## The correct answer is (b)

Which compound would show optical activity? "chiral"



a) I b) II c) III d) more than one of these e) None of these

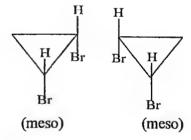
Solution:

## The correct answer is (b).

## Example:

The structures shown are:

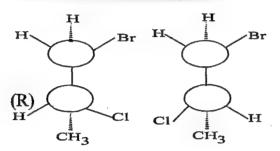
- a) constitutional isomers
- b) enantiomers
- c) diastereomers
- d) identical
- e) none of these

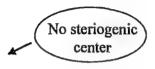


## Solution:

## The correct answer is (d).

#### The molecules shown below are:





- a) Constitutional isomers b) Enantiomers c) Diastereomers

- d) Identical
- e) None of theses

#### Solution:

## The correct answer is (b).

## Example:

#### The molecules shown are

(S) 
$$C_2H_5$$
  $C_1$   $C_2H_5$  (S)

(R)  $H$   $C_2H_5$   $C_1$   $C_2H_5$   $C_2H_5$  (S)

meso

a) enantiomers

- b)diastereomers
- c)Constitutional isomers
- d) same molecule
- e) not isomerite

#### Solution:

## The correct answer is (b).

# Which of the following is chiral and therefore capable of existing as a pair of enantiomers:

- a. 1-chloropropane
- b. 1,2-dichloropropane
- c. 3-ethylpentane
- d. 2-methylbutane

#### Solution:

## The correct answer is (b)

## ملاحظة هامة:

أول ما ننظر إليه في عملية المقارنة في (two chiral centers) هو هل المركب meso أم لا.



# Racemic Mixture: equi molar of two Enantiomers "50% R + 50% S"

محلول يتكون من عدد مو لات متساوي لإثنين من الـ (Enantiomers)

⇒ Racemic mixture = optically in active

ويكون هذا المحلول غير فعال للضوء.



number of sterio isomers =  $2^n$ 

n = no. of chiral centers

When  $n=1 \Rightarrow no.$  of sterioisomers =  $2^1 = 2$  (R or S)

When n=2 
$$\Rightarrow$$
 no. of sterioisomers =  $2^2 = 4$  R, S, R, S  
R S S R

ن في هذا النوع من الأسئلة فأننا نعامل ( C = C ) التي لها القدرة على عمل ( C = C ) على أنها (Chiral center)



 $n=2 \Rightarrow no. \text{ of sterioisomers} = 2^2 = 4$  بإذا كان المركب لديه القدرة على عمل (meso) (أي أن المجموعات على المركزين  $\diamondsuit$ 

متشابهه) فإن

No. of sterioisomers =  $2^{n}-1$ 

$$\begin{pmatrix} \mathbf{S} \\ \mathbf{R} \end{pmatrix}$$
 هو نفسه  $\begin{pmatrix} \mathbf{R} \\ \mathbf{S} \end{pmatrix}$  فإن  $\begin{pmatrix} \mathbf{R} \\ \mathbf{S} \end{pmatrix}$  هو نفسه والسبب لأنه إذا كان المركب meso

## Example:

n = 2  
no. of sterio isomers = 
$$2^2 - 1 = 3$$

$$\begin{pmatrix}
\mathbf{R} & \mathbf{R} & \mathbf{S} / \mathbf{S} \\
\mathbf{R} & \mathbf{S} / \mathbf{R} & \mathbf{S}
\end{pmatrix}$$

How many stereoisomers are possible for 4,5-dibromo-2-hexene?

a. 2

b. 3

c. 4

d. 8

e. no isomer, only one compound.

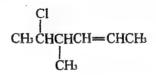
#### Solution:

#### The correct answer is (d)

(cis, trans) و 
$$C = C$$
 قادرة على عمل (2 sterio centers) نلاحظ ان هذا المركب بمثلك  $\rightarrow$  n=3  $\rightarrow$  no. of strio isomers =  $2^3 = 8$ 

#### Example:

What is the total number of stereoisomers which corresponds to this general structure:



- a) 4
- b) 6
- c) 8
- d) 10
- e) 12

#### Solution:

## The correct answer is (c)

## Example:

For the generalized structure CH<sub>3</sub> CHCl—CH<sub>2</sub>-CHClCH3 there exists what number of stereoisomers?

- a) 2
- b) 3
- c) 4
- d) 6
- e) 8

#### Solution:

## The correct anser is (b).

How many chiral stereoisomers can be drawn for CH<sub>3</sub> CHClCHBrCH<sub>3</sub>?

a. 1

b. 2

c. 3

d. 4

e. 8

Solution:

## The correct answer is (d).

## 4/5 الكيمياء الفراغية والتفاعلات الكيميائية Sterio Chemistry and Chemical Reactions

## Addition of H - X to alkenes:

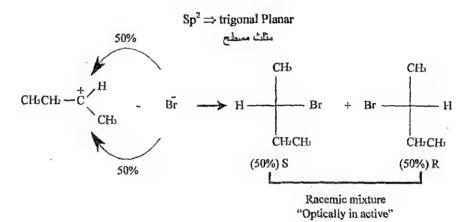
إضافة (HX) للألكينات

في حال إضافة (HX) للألكين لم نكن نهتم للإتجاه وذكرنا أننا سوف نهتم للإتجاه لاحقاً. في هذا النوع من التفاعلات نهتم للإتجاه فقط في حال تكون (Chiral center) بالنواتج

## Example:

كما نذكر أن هذا التفاعل يحدث بخطوتين:

$$CH_1CH_2CH_2-CH_2 = CH_2CH_2-\frac{1}{C}$$

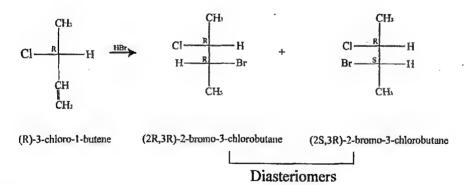


## A pair of enantiomers (racemate) results from which of these reactions?

- a. cyclopentene + dil. KmnO<sub>4</sub>, OH
- b. trans-2-butene +  $Br_2$
- c. 1-pentene + HCl ----
- d. cis-2-butene + H<sub>2</sub>/pt
- e. cyclobutene 1. OsO<sub>4</sub>
- b) NaHSO<sub>3</sub>

#### Solution:

## The correct answer is (c)



## Example:

نلاحظ وجود (Chiral center) قبل التفاعل لم يتغير وبقي كما هو، أما (Chiral lizer) الذي تكون بعد حدوث التفاعل فهو من يتغير.

كما نكرنا سابقاً فإن ما يميز بين الد two Enantiomers هو الــ Chiral Reagent كالتالى:

وبعد عملية الفصل نعيد كل مركب إلى وضعه الطبيعي بعكس التفاعل الماضى:

$$R - R \longrightarrow R + R$$

$$S - R \longrightarrow S + R$$

$$\begin{bmatrix} CO_2H \\ HO \\ CH_3 \\ HO \\ CO_2H \\ + CO_2H \\ + CH_3 \\ (S)-1-phenylethylamine \end{bmatrix} + CH_3 \\ (S)-1-phenylethylamine \\ (S)-1$$

## 5/5 أسئلة عامة على الوحدة

## An alkane which can exhibit optical activity is:

a) Neopentane

- b) Isopentane
- c) 3-Methylpentane
- d) 3-Methylhexane
- e) 2,3-Dimethylbutane

#### Solution:

#### The correct answer is (d).

## The chiral compound among the following is:

نلاحظ أن فرع (d) هو الوحيد الذي يمتلك (steriocenter) وليس (meso).

## The correct answer is (d).

Indicate the relationship between each of the following pairs of structures (constitutional isomers, enantiomers, diastereomers, or same).

#### I and II are:

a) constitutional isomers.

- b) enantiomers
- c) non-superposable mirror images.
- d) diastereomers

e) not isomeric.

#### Solution:

## The correct answer is (a).

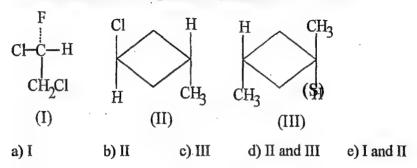
\*) نلاحظ إختلاف نقاط الإتصال بين المركبين والشكل ثلاثي الأبعاد للتمويه فقط.

## Example:

## Pair of enantiomers are:

## The correct answer is (c).

Which molecule has a plane of symmetry? "a chiral"



## The correct answer is (d).

State whether the following pairs of compounds represent Enatiomers, Diastereomers, Constitutional isomers, or Identical (represent the same molecule).

ملاحظة: إنتبه إلى مواقع ارتباط الذرات

# Which isomer of 1,3-dimethylcyclopentane has a plane of symmetry?

- a. The cis isomer
- b. The trans isomer
- c. Both cis and trans
- d. Neither isomer has a plane of symmetry
- e. You can not determine

#### Solution:

## The correct answer is (a)

has a plane of symmetry - achiral - (meso) لأن هذا المركب هو

## One of the followings is optically inactive

- a) 2-chloropropane
- b) (2R, 3R)-2,3-butanediol
- c) 3-chlorohexane
- d) 2-pentanol

## The correct answer is (a)

What is the total number of stereoisomers that can exist for the following molecule?

#### The correct answer is (d)

## Which compound has R configuration?

a. 
$$HO^{\text{NIII}}$$
  $C \equiv N$ 

b.  $HO^{\text{NIII}}$   $COOH$ 

c.  $HC \equiv C^{\text{NIII}}$ 

c.  $HC \equiv C^{\text{NIII}}$ 

c.  $CH = CH_2$ 

## The correct answer is (d)

## Consider the Fischer projection of the following compounds:

#### Which are enantiomers?

a. A&B

b.A&C

c.B&C

d.C&D

## The correct answer is (c)

## Which compound is optically inactive?

## The correct answer is (b)

If a solution of a compound (30.0g/100mL of solution) has a measured rotation of +15° in a 2 dm tube, the specific rotation is:

d. +7.5°

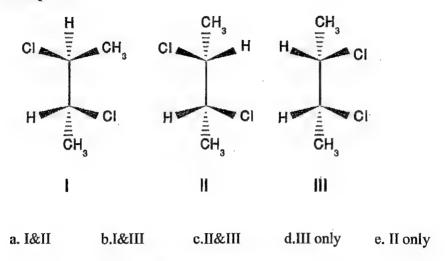
c. +15°

b. +25°

a. +50°

## The correct answer is (b)

Which of the following structures represents a meso-compound?



The correct answer is (b)

# الوحدة السادسة Chapter Six

مركبات الهالوجينات العضوية (تفاعلات الاستبدال والحذف)

# Organic Halogen Compounds

(Substitution and Elimination Reactions)

## Nucleo Phile ( Nu: ) (المحب للنواة) 1/6

هُو أيون أو جزيء يحمل شحنة سالبة أو متعادل بحيث يمتلك أزواج منفردة من الالكترونات.

## ملاحظة:

أي جزئ متعادل يحتوي إحدى الذرات التالية: (S, P, N, O) يكون (Nu).

#### Example:

OH , OR , CN , HS ,  $H_2O$  , HOR, N $H_3$ , ....

## Example:

Which of the following is not a nucleophile?

- a) H<sub>2</sub>O
- b) CH<sub>3</sub>O
- c) NH<sub>3</sub>
- d)NH4
- e) All are nucleophile.

#### Solution:

## The correct answer is (d).

2/6 تفاعل الاستبدال النيكليوفيلي Nucleophilic Substitution Reactions

OH + CH<sub>2</sub>Br 
$$\longrightarrow$$
 CH<sub>2</sub>OH + Br

CI
SH
HS + CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>  $\longrightarrow$  CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub> + CI

CN +  $\bigcirc$  Br

 $\longrightarrow$  CN + Br

#### <u>ملاعظة:</u>

إذا كان النيكليوفيل (Nu: W) متعادل (neutral) ويمتلك ذرة هيدروجين فإننا نزيل H قبل إر تباطه.

## Example:

$$H_2O$$
 +  $\longrightarrow$   $\longrightarrow$   $OH$  +  $Br$  (Nu2) (Neutral)

اذا كان النيوكليوفيل متعادل و لا يمثلك (H) فإننا نقوم بربطه كما هو مع وضع شحنة موجبة عليه.

$$(CH_3)_2S + CH_3 \stackrel{|}{C}H CH_3 \rightarrow CH3 - \stackrel{|}{C}H - CH3 + Br^-$$

### Example:

$$CH_0C = CH + NH_0^2$$
  $\longrightarrow$   $CH_0C = C^2$   $(Nu^*)$ 

- نستطيع تحضير الكاين بسلسلة أطول من الكاين بسلسلة قصيرة.

#### Example:

Prepare 2-heptyne from 1-propyne?

نلاحظ أنه ينقصنا (4) ذرات كربون للوصول للناتج المطلوب لذلك نقوم بإضافتها ، وهذا هو التفاعل الوحيد الذي يمكننا من زيادة طول سلسلة الكربون في هذه المادة.

Solution:

Write complete equations for the following Nucleophilic Substitution Reactions:

أكتب المعادلة الكاملة لتفاعلات الاستبدال النيكليوفيلي التالية:

- a) Na<sup>+</sup> OH<sup>-</sup> + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br
- b) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> N: + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br
- c)  $Na^+SH^- + \bigcirc CH_{,Br}$

ملاحظة:

في حال وجود ( Na أو K) فخذ منها ويكون الطرف الثاني سالب وهو الـ (Nu)

## Example:

Solution:

- a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
- b) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>
- c) O-CH,SH

Write complete equations for the preparation of each of the following compounds:

أكتب المعادلة اللازمة لتحضير كل من المركبات التالية:

- a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
- b)  $(CH_3)_2CHCH_2-C \equiv N$
- c) (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> N
- d)  $(CH_3CH_2)_3S^+Br^-$
- e)  $CH_2 = CH CH_2 I$
- f) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—OCH<sub>3</sub>

#### Solution:

d) 
$$CH_3CH_2Br + (CH_3CH_2)_2 S$$

e) 
$$CH_2 = CH - CH_2 - Cl + I$$

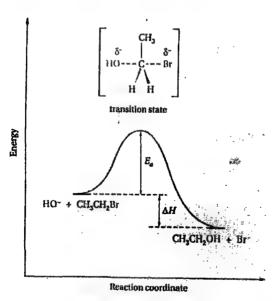
We have two mechanisms for Nucleophilic Substitution Reactions  $(SN_2, SN_1)$ 

يوجد لدينا ميكانيكيتين لحدوث تفاعل الإستبدال النيكليوفيلي وهما (SN2, SN1) و موف ندر سهما بالتفصيل:

## 1) SN<sub>2</sub>:

- ♦ وهي إختصار لــ (Nucleophilic Substitution bi molecular) وهو تفاعل الإستبدال النيكليوفيلي ثنائي الجزئيات.
  - التفاعل يحدث بخطوة واحدة فقط.

$$Nu^* + R - X \longrightarrow Nu - R + X^-$$



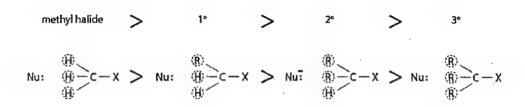
Rate= K [R-X] [Nu: ]

" we have second order reaction  $\Rightarrow$  لدينا تفاعل من الدرجة الثانية  $\Rightarrow$  SN<sub>2</sub> لذلك أسمينا التفاعل

⇒ Rate of SN<sub>2</sub> Reaction depends on Both [R—X] and [Nu: ]

"concentration and strength"

سرعة تفاعل SN<sub>2</sub> تعتمد على كل من[R - X] و [ :Nu] " تركيزهم وقوتهم"



"Stearic Factor "hindrance factor معامل الإعاقة أو المعامل الإعاقة المعامل ال

⇒ Rate of SN<sub>2</sub> Reaction

H = small group (مجموعة صغيرة).

R = Bulky group (مجموعة كبيرة).



❖ SN<sub>2</sub> make inversion in the configuration.

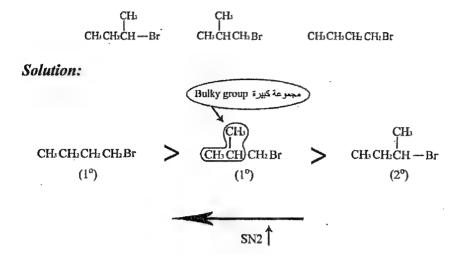
SN<sub>2</sub> يعمل إنعكاس بالتوزيع.

أي أن ال (Nu:) دائما يأتي من الجهة المقابلة لــ (X) لذلك ينعكس الإنجاه
 رنهتم بهذه الحالة فقط إذا كان للإنجاه أهمية وهي في حالة (R,S).

## Example:

Arrange the following compounds in order of decreasing SN<sub>2</sub> reactivity toward sodium ethoxide?

رتب المركبات التاليسة تنازليا حسب تفاعل 
$$SN_2$$
 مسع إيثانوات المسوديوم ( $CH_3CH_2O^-Na^+$ )



#### ملاحظة:

في حال كان المركبين يمتلكان نفس الرتبة فإن المركب الذي يمتلك أصغر مجموعة (أقل تفرع) تكون له سرعة حسب تفاعل (SN2)

## Example:

## In SN2 reaction, the 2 stands for:

- a. two steps mechanism of the reaction
- b. two products in the reaction
- c. two intermediates in the reaction
  - d. two reactant in the reaction
  - e. two molecules involved in the slowest step.

#### Solution:

## The correct answer is (e)

(slow step) لا يمتلك غير خطوة واحدة فقط وتكون هي نفسها الخطوة البطيئة SN2 وكما نعلم فإن هذه الخطوة البطيئة تتضمن (Nu: and R

Draw the transition state of the following reaction:

the answer is:

## Example:

Which of the following reactions proceeds with inversion of configuration?

- a)  $S_N 1$
- b)  $S_N 2$
- c) E<sub>1</sub>
- d) E<sub>2</sub>

Solution:

The correct answer is (b).

What product(s) would you expect to obtain from the following  $SN_2$  reaction?

a. I b. II

c. An equimolar unixtre of I and II

d. III

لاحظ أن السؤال حدد نوع ميكانيكية التفاعل

#### Solution:

## The correct answer is (b).

## Example:

Which of the following statements is <u>not</u> true of an  $S_N 2$  reaction of (R)-2-bromobutane with hydroxide ion?

- a) Doubling the hydroxide ion concentration would double the rate of the reaction (Assume that all other experimental conditions are unchanged).
- . b) The reaction would occur with inversion of configuration.
- c) Doubling the concentration of (R)-2-bromobutane would double the rate of the reaction. (Assume that all other experimental conditions are unchanged).
- d) The reaction would occur with complete racemization. **Solution:**

## The correct answer is (d)

## 2) SN1:

وهي إختصار لتفاعل إستبدال نيكليسوفيلي أحادي الجزيء "Nucleophilic substitution mono molecular".

التفاعل يحدث بخطوتين:

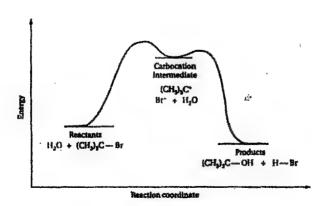
a) 
$$R - X \xrightarrow{slow} R^+ + X^-$$

هذه هي الخطوة البطيئة وهي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ككــل " Determining" هذه هي الخطوة البطيئة وهي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ككــل المحددة المح

b) 
$$R + Nu$$
: fast  $R - Nu$ 

## Example:

a) 
$$(CH_3)_3C - Br \xrightarrow{slow} (CH_3)_3C^{\dagger} + Br^{\dagger}$$



Rate = K[R-X]

- ❖ لدينا هذا تفاعل من الدرجة الأولى "First order Reaction" لـذلك نسمي التفاعل SN₁.
- ♦ نلاحظ أن سرعة التفاعل (SN<sub>1</sub>) تعتمد على تركيز وقــوة [R-X] فقــط، ولا بعتمد على [Nu: ] بأى شكل "لا قوته ولا تركيزه".

SN<sub>1</sub> Reaction depends only on the strength and concentration of [R-X], and independent on [Nu: ].

❖ يكون إرتباط ال [Nu:] بأيون الكربون الموجب (Carbocation) كالتالي:

وهذا يعطينا (Racemic mixture 50%(R) + 50%(S)) في حال تكون (chiral center) بالنواتج.



⇒ SN₁ make Racemization

أي أن الـ (Nu:) يرتبط من جهتين، الجهة المعاكسة لـ (X) (inversion)،
 ونفس الجهة التي تقع فيها (X) (Retention)

♦ سرعة تفاعل (SN<sub>1</sub>) تعتمد على سرعة الخطوة البطيئة وهي التي تتضمن تكون أيــون الكربــون الموجـــب (carbocation)، لــذلك كلمــا زاد إســتقرار الــ carbocation فإن سرعة تفاعل SN<sub>1</sub> ستزداد.

Stability of carbocation  $\uparrow \Rightarrow SN_1 \uparrow$ 

Stability of carbocation  $\uparrow \Rightarrow SN_1 \uparrow$ 

Which of the following compounds will react faster with methanol by  $(SN_1)$ ?  $(SN_1)$  عسب تفاعل  $(CH_3OH)$  حسب تفاعل أسرع مع الميثانول  $(CH_3OH)$  حسب تفاعل أسرع مع الميثانول  $(CH_3OH)$ 

- a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br or CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)Br
- b) CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br or CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>Br

Solution:

## Factors affecting on the rate of SN<sub>1</sub> and SN<sub>2</sub> Reactions:

عوامل تؤثر على معدل سرعة كل من تفاعل  $SN_1$  و  $SN_2$ :

يوجد لدينا أربع عوامل تؤثر على سرعة كل من  $SN_2$  و هي:

- 1) nature of the substrate "alkyl halide" طبيعة هاليد الألكيل).
  - a) in  $SN_2$  reaction methyl halide > 1 > 2 > 3.
  - b) in SN<sub>1</sub> reaction  $3 > 2 \approx \text{allyl} \approx \text{Benzyl} > 1 > \text{methyl}$

دائما الـ (  $^{\circ}$ +methyl ) دائما الـ (  $^{\circ}$ +methyl ) دائما الـ (exception).

بالرغم من أنه (1°) لكنه يتفاعل حسب  $(SN_1)$  وذلك لكبر حجم المجموعة المرتبطة بذرة الكربون.

\* دائما الـ (3°) يتفاعل حسب (SN<sub>1</sub>)

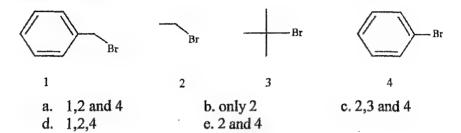
ملاحظة هأمة:

Vinyl halide 
$$-C = C - X$$

phenyl halide

لا تتفاعل حسب SN1 أو SN2

which of the following compounds will <u>not</u> undergo SN1 mechanism?



#### Solution:

#### The correct answer is (e)

لأن الرقم 2 يكون (phenyl halide) و رقم 4 (1° alkyl halide) وكلاهما لا يتفاعل حسب (SN1)

#### Example:

Which alkyl halide would be most reactive in an  $S_N^2$  reaction?

(1) 
$$\bigcirc$$
 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br (3)  $\bigcirc$  CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br  $\bigcirc$  CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (4)  $\bigcirc$  Br  $\bigcirc$  CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$  CH<sub>3</sub>  $\bigcirc$ 

#### Solution:

The correct answer is (1).

Arrange the following halides from the most to the least reactive in  $S_{N}\mathbf{1}$  reaction:

#### Solution:

#### The correct answer is (b).

#### Example:

Which  $S_N 2$  reactions will occur most rapidly in aqueous acetone solution? Assume concentration and temperature are same in each instance.

#### Solution:

## The correct answer is (a).

Which alkyl halide would you expect to undergo an  $S_{\rm N}2$  reaction most slowly?

- a. CH3CH2CH2CH2Cl b. CH3CHCH2Cl c. CH3CH2CHCH2Cl CH3 CH3
- CH3

  d. CH3CCH2Cl

  e. CH3CH2CH2CHCl

  CH3

  CH3

#### Solution:

The correct answer is (d).

(d) وهو (neopentyl halide) يعامل معاملة الـ(3°).

## Example:

Which alkyl halide would be most reactive in an S<sub>N</sub>2 reaction?

#### Solution:

The correct answer is (I)

# 2) Strength and concentration of Nucleophile: قوة وتركيز النيكليوفيل:

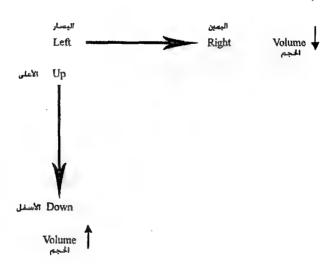
قوة النيكليوفيل Strength of Nucleophile

neutral < -ve النا ال الناء (١

- a)  $OH^{-} > H_2O$
- b) HS > HS
- c) RO' > ROH

2) (عند نشابه الشحنة) كلما زاد حجم الس : Nu زادت قوته.

ونتذكر من الجدول الدوري:



$$HS^- > OH^-$$
 (O < S ( $V$ )
 $RO^- > OH^-$  (H < R ( $V$ )

(لأن N < P). با NH (N < P). با NH ♦

2CO2 هو أضعف نيكليوفيل يحمل شحنة سالبة.

a)  $SN_2$ :Rate = K[R-X][Nu:]

يعتمد تفاعل (SN<sub>2</sub>) على تركيز وقوة النيكليوفيل

[Nu:]  $\uparrow \Rightarrow SN_2 \uparrow$ 

Strength of Nu:  $\uparrow \Rightarrow SN_2 \uparrow$  قوة النيوكليوفيل

-ve Nucleophile "يفضل نبكليوفيل قوي (SN<sub>2</sub>) الذلك فإن تفاعل (SN<sub>2</sub>) يفضل بكليوفيل قوي strong Nucleophile "

b)  $SN_1$ : Rate = K[R-X]

لا يعتمد نفاعل  $(SN_1)$  على النيكليوفيل بأي شكل لكنه يفضل النيكليوفيل الضعيف "weak Nucleophile" والذي يكون متعادل الشحنة "neutral" وأكثر ما نستخدمه هو "  $H_2O$ ".

one of the following reagents is considered as a strong nucleophile:

- a. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>
- b. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>
- c.  $NO_2^+$
- d. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

#### Solution:

#### The correct answer is (a)

#### Example:

which of the following is the strongest nucleophile?

- a. CH<sub>3</sub>COONa
- b. NaOH
- c. H<sub>2</sub>S
- d. CH<sub>3</sub>SNa
- e. CH<sub>3</sub>ONa

#### Solution:

## The correct answer is (d)

## Example:

Which ion is the strongest nucleophile in an aprotic solvent such as dimethylsulfoxide?

- a) I -
- b) Br
- c) Cl
- d)F -
- e) These are all

equal.

## Solution:

## The correct answer is (d).

Select the strongest nucleophile for an S<sub>N</sub>2 reaction?

- a) H<sub>2</sub>O
- b) CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
- c) CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>

- d) HO
- e) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O

#### Solution:

#### The correct answer is (e)

#### Example:

Which is the weakest nucleophile in polar aprotic solvents?

- a) I
- b) Br
- c) Cl
- d) F

Note: in aprotic solvent F > Cl > Br > Iin protic solvents I > Br > Cl > F

strength of Nu<sup>-</sup> 1

#### Solution:

## The correct answer is (a).

❖ عزيزي الطالب إنتبه، السؤال يطلب ترتيب هذه الأيونات كنيوكليوفيل (Nu:)
وأيس كمجموعة مغادرة.

## 3) The solvent: "المذيب"

سوف ندرس في هذه الوحدة نوعين من المذيبات وهما:

## a) Protic Solvent:

Polar solvent with Hydrogen Bonding "N,O,F with H". مذيب قطبي يمثلك رابطة هيدروجينية

H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, CH<sub>3</sub>OH...

## b) Aprotic solvent:

Polar or non polar solvent without hydrogen bonding. مذیب قطبی أو غیر قطبی لا یمثلك رابطة هیدروجینیة

#### Example:

- SN<sub>1</sub> prefer protic solvent like "H<sub>2</sub>O, ROH, RCO<sub>2</sub>H".
   (Protic) يفضل مذيب SN<sub>1</sub> يفاعل
- ❖ SN₂ Prefer aprotic solvent like DMSO, HMPA, DMF....
  (aprotic) يفضل مذيب SN₂ يفضل مذيب

## Example:

## Which is not a polar aprotic solvent?

#### Solution:

## The correct answer is (c)

## 4) nature of leaving group:

## طبيعة المجموعة المغادرة

 $\Rightarrow$  Basicity  $\downarrow \Rightarrow$  good leaving group  $\uparrow$ . کلما قلت القاعدیة للجزيء فإنه یصبح مجموعة مغادرة أفضل.

#### Example:

$$I^-$$
,  $Br^-$ ,  $CI^-$ ,  $H_2O$ ,  $-OTs$  (Myselate)

❖ Basicity ↑ ⇒ Bad leaving group

كلما ازدادت القاعدية للجزيء فإنه يصبح مجموعة مغادرة سيئة " لا
تغادر وبذلك لا يحدث تفاعل".

H:, 
$$-C^2$$
,  $NH_2$ ,  $OH$ ,  $OR$ 

$$CF, -S - O > -OTs > -OMs > 1 > Br > C1 > F > OH$$
,  $H^2$ ,  $-C^2$ ,  $NH_2$ ,  $RO$ 

Triflate anion good leaving group

Both  $SN_1$  and  $SN_2$ 

- (leaving group) كل من  $(SN_2 \cdot SN_1)$  تعتمد على طبيعة المجموعة المغادرة  $(SN_1 \circ SN_1)$  فكلما غادرت المجموعة بشكل أسرع كلما زادت سرعة التفاعل  $(SN_1 \circ SN_1)$ .
- أي تفاعل يتضمن خروج مجموعة مغادرة سيئة فهو تفاعل غير قابل للحدوث (unlikly to occure).

## Example:

The best leaving group among the following is:

c. HO d. I

e. CH<sub>3</sub>

#### Solution:

#### The correct answer is (d)

#### Example:

Which nucleophilic substitution reaction is not likely to occur?

#### Solution:

#### The correct answer is (c).

## Example:

Which SN<sub>2</sub> reaction will occur most rapidly in a mixture of water and ethanol?

Solution:

#### The correct answer is (b).

Example:

Which of the following is not a good leaving group?

Solution:

#### The correct answer is (d).

#### Example:

Which  $S_N$ 2 reaction will occur most rapidly in a mixture of water and ethanol?

a) 
$$I + CH_3CH_2 - Br$$
  $\longrightarrow$   $CH_3CH_2 - I + Br$   
b)  $I + CH_3CH_2 - C1$   $\longrightarrow$   $CH_3CH_2 - I + CI$ 

d. 
$$I + CH_2 = CH - Br$$
  $\longrightarrow$   $CH_1 CH_2 - I + Br$ 

Solution:

## The correct answer is (a)

دائماً في هذا النوع من الأسئلة يجب التركيز على الاختلاف بين المعادلات وهو في هذا السؤال من حيث المحموعة المغادرة (leaving group)، وفرع (d) لا يتفاعل أصلا لأنه (vinyl).

Which of the following is the poorest leaving group?

a) 
$$\overrightarrow{H}$$
 b)  $\overrightarrow{Cl}$  c)  $\overrightarrow{H_2O}$  d)  $\overrightarrow{R}$   $\overrightarrow{S}$   $\overrightarrow{O}$  e)  $\overrightarrow{RO}$   $\overrightarrow{S}$   $\overrightarrow{O}$ 

Solution:

## The correct answer is (a).

## Elimination reactions "Dehydro halogenations":

تفاعـــلات الحـــنف "إزالـــة HX"

## Example:

ويوجد لدينا ميكانيكيتين لحدوث تفاعلات الحذف وهما  $(E_2,E_1)$  "سوف ندرسهما بشكل مختصر وليس بشكل مفصل مثل  $SN_2, SN_1$ ".

## 1) $E_2$ :

"مثل تفاعل SN<sub>2</sub> تقريبا"

يحدث هذا التفاعل بخطوة واحدة فقط.

$$B: + -C - C - C + H - B + X$$

و بذلك بكون

$$1 > 2 > 3$$

$$E_2 \uparrow$$

و لا نذكر الله methyl هنا لأن لا قدرة له على عمل تفاعلات حذف "بسبب إمتلاكه لذرة كربون واحدة فقط"

### 2) E1:

"مثل تفاعل SN<sub>1</sub> تقريبا"

يحدث هذا التفاعل بخطوتين.

2) 
$$-C - C - C + B - Fast$$
  $C = C + HB$ 

$$3 > 2 > 1$$

$$\longleftarrow$$

$$E_1 \uparrow$$

الآن سوف أقوم بعمل ملخص كامل انفاعلات هذه الوحدة ويجب التركيز جيدا: ملحظة: (E1, SN1) تتضمن تكون أيون الكربون الموجب (carbocation)

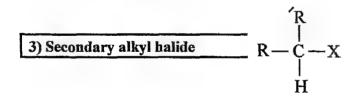
دائما وأبدأ يتفاعل الميثيل حسب SN2 فقط:

Example:

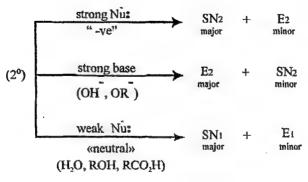
CH<sub>1</sub>Br + OH 
$$\longrightarrow$$
 CH<sub>1</sub>OH + Br  $SN_2$ 

: فإنه يعطي (ter Butoxide ( $CH_3$ ) $_3CO$ ) فإنه يعطي

#### Example:



يوجد لدينا ثلاث حالات:



#### \*) ملاحظة:

عند التعامل مع ال $(2^0)$  فإن أي أيون سالب (ve) يكون بينكليوفيك قوي ( $(2^0)$  فإن أي أيون سالب (ve) يكون بينكليوفيك قوي ( $(OH^-, OR^-)$  ما عدا  $(OH^-, OR^-)$  فإننا نعاملها على أنها قاعدة قوية ( $(Weak\ Nu.^-)$ 

#### ملاحظة هامة:

دائما استقراز الألكين (alkene) يزداد بازدياد عدد ذرات الكربون المتصلة بـــ c = c

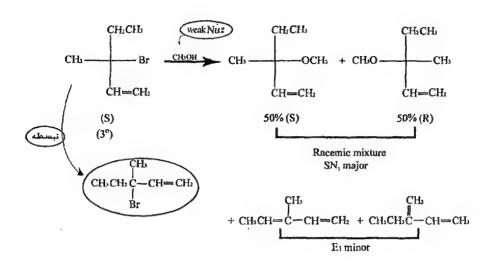
لذلك عند تكون الكينين فإن المركب الرئيسي (major) هو من يكــون أكثــر اســتقرار والفرعي (minor) هو من يكون أقل استقرار.

(نهتم بهذه النقطة عندما تكون E2 أو E1 هي الرئيسية (major)).

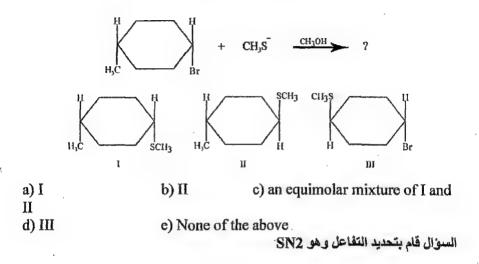
## Example:

ملاحظة: معجموعة الـ SN2 الحالقات (Vinyl C = C -X , phenyl الحالقاً مجموعة الـ SN2 الحالقاً الحالقاً الحالقات الح

## أسئلية شاملية ومتنوعية لهذه التفاعلات:



## 3/6 أسئلة عامة على الوحدة



## The correct answer is (b).

Consider the substitution reaction that takes place when (R)-3-chloro-3-methylhexane is treated with water. Which of the following would be true?

- a) The reaction would take place *only* with inversion of configuration at the stereocenter.
- b) The reaction would take place *only* with retention of configuration at the stereocenter.
- c) The reaction would take place with racemization.
- d) No reaction would take place.

## The correct answer is (c)

### What would be the major product of the following reaction?

#### The correct answer is (c)

Which alkyl halide would you expect to react most slowly when heated in aqueous solution?

- a)  $(CH_3)_3C F$  b)  $(CH_3)_3C Cl$  c)  $(CH_3)_3C Br$

e. Equal amounts of I and II

a. I

b. II

d) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C—I e) They would all react at the same rate.

## The correct answer is (a).

What would be the major product of the following reaction?

c. III

## The correct answer is (c).

d. IV

## Which would be the major product of the following reaction?

#### The correct answer is (c).

## Which nucleophilic substitution reaction would be <u>unlikely</u> to occur?

d. All of these

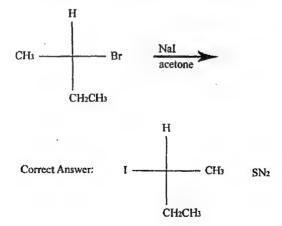
## Heating <u>tert</u>-butyl chloride with 1.0 m NaOH in a mixture of water and mythanol would yield mainly?

- a) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> COH through an S<sub>N</sub>1 reaction.
- b) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> COCH<sub>3</sub> through an S<sub>N</sub>1 reaction.
- c) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> COH through an S<sub>N</sub>2 reaction.
- d) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> COCH<sub>3</sub> through an S<sub>N</sub>2 reaction.
- e)  $CH_2 = C(CH_3)_2$  through an E2 reaction.

#### The correct answer is (e).

Write the structure of the major organic product in the following reactions.

Write the name of the mechanism by which the product is formed (SN1, SN2, E1, E2)



## Give the major product(s) in each of the following reactions:

❖ يجب أن تكون (H,X) في جهتين متعاكستين عند عمل تفاعل الحذف...

#### Consider the following reaction:

the products were produced according to the respective mechanism:

- a. SN1, E2
- b. SN2.E1
- c. SN1,E1
- d. E. A. S.
- e. SN2,E2

#### The correct answer is (c)

complete each of the following reactions, indicate the stereochemistry where appropriate (show all possible products):

Which of the following reaction types involves formation of a single T.S.:

- a)  $S_N 2$
- b) E1
- c)  $S_N 1$
- d) None of a,b or c

## The correct answer is (a)

 $CH_3CH_2O^-$  in E2 eliminations reaction with 2-bromopropane acts as a:

- a) Carbocation
- b) Nucleophile
- c) Acid

d) Base

## The correct answer is (d)

The strongest nuceophile among the following:

- a. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SNa
- b. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH
- c. H<sub>2</sub>S
- d. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa

## The correct answer is (a)

## The best solvent for the following reaction is:

- a. Water
- b. Hexane
- c. Acetone
- d. Ethanol

## The correct answer is (c)

لأن ال acetone هو (Polar aprotic solvent) وهو أقوى من الـ (hexane)

### The most reactive sunstrate towards SN1 is:

## The correct answer is (c)

(allyl halid) هو (c) يأن فرع (c)

Complete the following reactions by writing the structure of the major product(s). indicate the stereochemistry where appropriate. And give the name of the mechanism between the brackets for the first five:

1. 
$$C_2H_0OH$$

Recemic mixture

2.  $CH_3OH$ 
 $C_2H_0OH$ 
 $C_2H_0O$ 

Which of the above reactions will give a pair of diastereomers?......6.....

## الوحدة السابعة Chapter Seven

الكحول والفينول والثيول Alcohols, Phenols & Thiols

## (Alcohols) الكحول

#### General formula $CnH_{(2n+2)}O$ Functional group R - OH

Example:

CH2CH2CH2CH2OH

Butanol

## تسمية الكحول Nomane clature of alcohols

anol نفس تسمية الالكان لكل بدل ane نضع

#### Example:

5-bromo-3-methyl-2-hexanol

4-Iodo-2,4-dimethyl-5-heptene-1-ol

ونستطيع تسمية الكعول بطريقة أخرى وهي اسم الكيل (alkyl) + alcohol

(terbutyl alcohol)
2-methyl-2-propanol (IUPAC)

(Benzyl alcohol)
1-phenyl-1-methanol (IUPAC)

3-methyl-1-cyclo pentanol

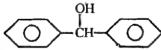
3-ter butyl-2-cyclo butene-1-ol

OR

3-ter butyl-2-Cyclo butenol



2,5-cyclo hexadien-1-ol



1,1-diphenyl-I-methanol

## Example:

Write structural formula for

a) 2-pentanol

- b) 2-phenyl ethanol
- c) 3-pentyne-2-ol

#### Solution:

# 7/2 تصنيف الكحول Classification of Alcohols

نظر الدرة الكربون المتصلة بـ (OH) بكم ذرة كربون متصلة بشكل مباشر

# 1) Primary alcohol (1°) كحول أولي

Example:

# 2) Secondary alcohol (2°) كحول ثانوي

# 3) Tertiary alcohol (3°) كحول ثالثي

## Example:

## 7/2 القينول Phenol

# تسمية الفينول Nomane clature of phenol

بالضبط كما مر معنا في الوحدة الرابعة (chapter 4).

# Example:

Write the structure for:

- a) p-ethyl phenol
- b) penta chloro phenol
- c) o-hydroxy acetophenone.

#### Solution:

# 4/7 الرابطة الهيدروجينية بالكحول والفينول Hydrogen Bonding in alcohols and phenols

كل من الكحول والفينول تمثلك رابطة هيدروجينية (H-Bonding) لذلك فهي تمثلك درجة غليان مرتفعة (high B.p) " وتعلمنا كيفية المقارنة من حيث درجات الغليان بالوحدة الأولى بالتفصيل "

وعلى قاعدة الشبيه ينيب الشبيه "like dissolve like" فإن الكحول والفينول
 "completely miscible" تذوب كلياً "completely miscible" أو جزئياً

# مراجعة للحامضية والقاعدية Acidity and Basicity Reviewed

يوجد عدة تعاريف للحموض والقواعد سندرس منها اثنين فقط وهما:

# 1) Bronsted-lowry defination تعریف برونستدلوري

 $Acid = Proton (H^+) donor$ 

مانح للبروتون

Base= Proton acceptor

مستقبل للبروتون

Example:

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
(Base) (acid)

# Amphotric substances:

Substances can act as an acid or as a base

هي مواد تستطيع ان تتفاعل كحموض او كقواعد

Example:

H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, .....

$$HA + H_2O \longrightarrow A + H_3O^{\dagger}$$

$$Ka = [A^{-}][H_3O^{+}]$$

$$[HA]$$

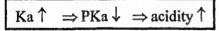
Ka = acidity constant

$$\Rightarrow$$
PKa = - log Ka

#### Example:

$$Ka = 1 \times 10^{-5}$$
  
 $\Rightarrow PKa = -\log 1 \times 10^{-5} = 5$ 

ب تستخدم الــ (P- Function) لتسهيل التعامل مع الارقام.





## Example:

$$PKa = 10 \implies Ka = anti log -10 = 10^{-10}$$

# Example:

The Ka for ethanol is  $1.0 \times 10^{-16}$  what is its PKa?

#### Solution:

$$PKa = -log Ka$$
  
=  $-log 1.0x10^{-16} = 16$ 

The PKa's for Hydrogen cyanide and acetic acid are 9.2 and 4.7 respectively. Which is the stronger acid?

Solution:

من يمتلك PKa قل وهو الـ PKa قل وهو الـ PKa عن يمتلك

# 2) Lewis Definition تعریف لویس

Acid: substance that can accept an electron pair.

هي مواد تستطيع استقبال زوج الالكترونات

Base: substance that can donate an electron pair.

هي مواد تستطيع منح زوج الالكترونات،

$$\ddot{O}$$
  $+$   $\dot{O}$   $+$ 

# اذاً حسب تعريف لويس فإنه:

1) كل جزيء أو أيون يحمل شحنة سالبة أو متعادل يمتلك ازواج منفردة من الالكترونات (أي جزئ يحتوى S, O, P, N) فاننا نعامله كقاعدة لـويس (Lewis Base)

" نفس تعريف النيكليوفيل ( Nu: ")

#### Example:

Cl, F, H,Ö,:NH.,

2) كل جزىء أو أيون يحمل شحنة موجبة او متعادل لا يمتلك ازواج منفردة من الالكترونات (أي جزئ بحتوى Fe, Al, Be, B) فأننا نعامله كحميض لويس (Lewis acid).

"نفس تعريف الالكتروفيل ( $\mathbf{E}^+$ )"

#### Example:

Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup>, AlCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub>,....

## Example:

Which of the following are lewis acids and which are lewis bases? من في هذه المركبات هو حمض لويس ومن منها هو قاعدة لويس؟

- (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C: a)
- (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B Zn<sup>+2</sup> b)
- c)
- CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> d)
- (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>4</sup>e)
- CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> f)
- (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ng)
- H: h)
- $Mg^{+2}$

#### Solution:

Lewis acids = b, c, e, i Lewis bases = a, d, f, g, h

#### 5/7 حامضية الكحول والفينول The acidity of alcohols and phenols

1.

2. Number of electrons with drawing groups (Activating groups) ↑ ⇒ acidity ↑

كلما از داد عدد المجموعات المثبطة تزداد المامضية.

## Example:

Number of donating electrons groups (deactivating groups) ↑ ⇒ acidity ↓
 كلما ازداد عدد المجموعات المنشطة قلت الحامضية

Example:

OH

OH

CH3

CH3

Example:

Rank the following five compounds in order of increasing acid strength, 2-chloro ethanol, p-chloro phenol, p-methyl phenol, ethanol, phenol?

رتب هذه المركبات تصاعدياً حسب قوتها كحمض؟

#### Solution:

Arrange the following compounds in order of increasing acidity cyclo hexanol, phenol, p-nitro phenol 2-chloro cyclo hexanol?

#### Solution:

$$\begin{array}{c}
OH \\
OH \\
NO_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
OH \\
OH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
OH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
OH \\
OH
\end{array}$$

#### Example:

Which of the following is likely to act as a Lewis acid?

- a. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>
- b. CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>
- c. BH<sub>3</sub>
- d. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH
- e. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>

#### Solution:

#### The correct answer is (c)

لأن الذرة المركزية لا تمتلك أزواج منفردة من الاكترونات

#### Example:

Which of the following organic compounds is the strongest acid?

| a. | $C_6H_{12}$                        | $pK_a=52$ |
|----|------------------------------------|-----------|
| b. | CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>    | $pK_a=50$ |
| c. | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH | $pK_a=18$ |
| d. | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H  | $pK_a=5$  |
| e  | CF2CO2OH                           | nK =1     |

#### The correct answer is (e)

 $pK_a \downarrow \implies K_a \uparrow \implies acidity \uparrow$ 

A group of acids arranged in order of decreasing acidity is:

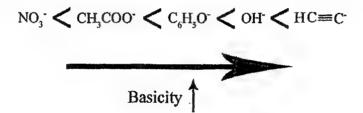
$$HNO_3 > CH_3COOH > C_6H_5OH > H_2O > HC \equiv CH$$

The strongest conjugate base is:

- a NO3
- b. CH<sub>3</sub>COO
- c. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O
- d. OH
- e. HC ≡ C

#### Solution:

## The correct answer is (e)



## Example:

Which of the following would be the strongest acid?

- (1) OH-OH
- (2) (CH2OH
- (3) CH<sub>3</sub>-OH
- (4) O<sub>2</sub>N-(O)-OH

#### Solution:

The correct answer is (4).

Arrange the following compounds in order of increasing PKa values:

a. I>II>III>IV>V

b. [>]V>][>]I|>] c. ][>]V>][]>V

ll!<V<V!<| |

e.[[>[V>[>V>[I]

#### Solution:

#### The correct answer is (b).

🍫 الكحول احماض ضعيفة "weak acids" لذلك تحتاج الى قواعد قويسة جداً لحدوث تفاعل.

#### Example:

2) 2R - OH + 2K

potassium alkoxide

وكما نعلم فإن حامضية الفينول > الكحول لذلك فان الفينول يتفاعل مع
 (NaOH or KOH) بينما الكحول لا يتقاعل.

ويستخدم هذا التفاعل التمييز بين الفينول والكحول

# Example:

Distinguish between P-Nitro phenol and cyclo hexanol?

## Reactions of Alcohols الكحول 6/7

## 1. dehydration of alcohols to alkenes:

# ازالة الماء من الكحول لتحويلها الى الكينات

$$H_2SO_4$$
 منفن گوي، يكون  $C = C$   $C + H_2O$   $C = C$ 

ب يحدث هذا التفاعل حسب (E<sub>1</sub>) وهذا يعنى:

Dehydration Reaction

#### Example:

CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$$
 CH<sub>2</sub> = CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + CH<sub>2</sub>CH = CHCH<sub>3</sub>  $\xrightarrow{\text{CH}_2}$  (1R) (2R) minor major

Write the structure for all possible dehydration products of:

اكتب شكل كل المركبات الممكن انتاجها من ازالة الماء:

- A. 3-methyl-3-pentanol
- B. 1-methyl cyclohexanol

#### Solution:

#### Example:

## Which alcohol would be most easily dehydrated?

#### Solution:

#### The correct answer is (a).

Which one of the following alcohols would dehydrate most rapidly when treated with  $H_2SO_4$ ?

#### Solution:

#### The correct answer is (a).

## 2. the reaction of alcohol with halides:

تفاعل الكحول مع هاليدات الهيدروجين

$$R \rightarrow OH + H \rightarrow X \rightarrow R \rightarrow X + H_2O$$
 $3^{\circ}$  alcohol  $> 2^{\circ} > 1^{\circ} > methyl$ 

Rate of  $Rxn \uparrow$ 

♦ في تفاعل (HX) يكون التفاعل بطيء
 القفاعل بطيء (2°,1° and methyl alcohol) لذيادة سرعة التفاعل.

والمحفزات (Catalysis) هي:

اما الــ (3° alcohol) فاننا نستخدم (HX) مباشرة

Example:

## Example:

Write balanced equations for the preparation of the following alkyl halides from the correspondence alcohol?

a) 
$$CH_2Br$$
 b)  $CI$  c)  $CH_3$   $CH_3$ 

#### Solution:

a) 
$$CH_2OH$$
  $PBr_3$   $CH_3Br_4$ 
b)  $CH_3OH$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_4$ 
c)  $CH_3$   $CH_4$   $CH_5$   $CH_$ 

#### Example:

#### The product from the addition of HBr to (R)-3-buten-2-ol will be:

- a) A 50:50 mixture of enanteomers.
- b) A mixture of enanteomers formed in unequal amounts.
- c) A mixture of diastereomers formed in unequal amounts.
- d) A meso compound.

#### Solution:

## The correct answer is (c).

## Example:

The most reactive hydrogen halide in the following reaction is:

$$+ \text{ HX } (X=Cl_iBr_il) \longrightarrow X + \text{ H2O}$$

- a) HCl
- b) HBr

c) HI

d) The three halides have the same reactivity

#### Solution:

## The correct answer is (d).

❖ لأن ميكانيكية التفاعل = SNI، ولا تعتمد على نوع النيكليوفيل.

## ملاحظة:

يتفاعل الفينول (phenol) مع ( $HX ext{O}_4$  و HX) تفاعل حمض وقاعدة وهنا يكون الفينول قاعدة وليس كالتفاعلات التي مرت سابقاً مع الكحول.

# 3. Oxidation of alcohols to aldeydes, ketones and carboxylic acids:

اكسدة الكحول الى الدهايد وكيتون وحمض كربوكسيلي

2° alcohol 
$$[R]$$
 ketone

 $[R]$ 
 $R-C-R$ 
 $R-C-R$ 

التي سوف نستعملها في هذه التفاعلات هي: (oxidizing agents) التي سوف نستعملها في هذه التفاعلات هي:

1. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (potassium di chromot)

2. KMNO<sub>4</sub> (potassium permanganate)

3. John's reagent (CrO<sub>3</sub>/H<sup>+</sup>, acetone)

4. PCC (Pyridinium chlorochromate)

لا2Cr2O7, ) فان كـل هـذه العوامـل المؤكسـدة (1° alcohol)
 بالنسبة لـ (1° alcohol) فان كـل هـذه العوامـل المؤكسـدة (KMNO4, John's reagent
 مياشرة ماعدا (PCC) فانه يحوله الى الدهايد (aldeyde).

♦ اما بالنسبة لــ (2° alcohol) فان جميع العوامل المؤكسدة تقوم بنفس العمـــل وهو تحويله الى كيتون (Ketone).

#### Example:

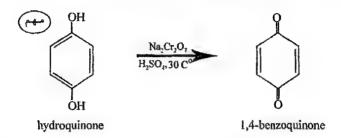
## Aromatic substitution in Phenol:

لقد مر معنا في الوحدة الرابعة تفاعلات المركبات الأرومانية ومنها الفينول.

#### Example:

$$\begin{array}{c|cccc}
OH & OH & OH \\
\hline
OH & NO_2 & OH \\
\hline
NO_2 & OH & OH \\
\hline
NO_3 & OH & OH \\
\hline
NO_4 & OH & OH \\
\hline
NO_5 & OH & OH \\
\hline
NO_5 & OH & OH \\
\hline
NO_6 & OH & OH \\
\hline
NO_7 & OH & OH \\
\hline
NO_8 & OH & OH \\
\hline
NO_9 & OH & OH \\
\hline
NO$$

#### 7/7 اكسيدة الفينول Oxidation of Phenol



#### Thiols:

General formula CnH<sub>(2n+2)</sub>S Functional group R—SH

Example:

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH ethonal thiol

# Nomane cloture of Thiols

- 1. حسب الطريقة العالمية للتسمية (IUPAC) نضع اسم الالكان (alkane) ونتبعه بـ thiol.
  - 2. او نضع اسم الالكيل (alkyl) ونتبعه بـ mercaptan.

$$R-X + HS \xrightarrow{SN_2} R-SH + X$$

$$Cl$$
 +  $SH^{-}$   $SN_{2}$  +  $Cl^{-}$ 

## SH OH OH > R—SH > R—OH

نقاعل الثيول كحمض (acid) حسب النفاعل التالي:

$$R-SH + NaOH \longrightarrow R-S^{\dagger}Na^{\dagger} + H_1O$$

## Example:

♦ يتفاعل الثيول مع (HgCl₂) منتجاً مركب يدعى (HgCl₂) منتجاً مركب يدعى (RS)₂Hg (mercaptide)

# 8/7 اكسدة الثيول Oxidation of thiols

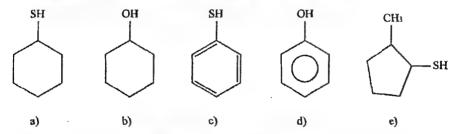
$$2 R-SH$$
  $[0]$   $RS-SR$ 

# 7/9 أسئلة عامة على الوحدة

Show how you can prepare each of the following compounds from the indicated starting material, using any needed reagents:

#### The answer is:

#### The compound which does not react with dil. NaOH is:



The correct answer is (b).

## Which one of the following reactions is a one-step reaction?

- a) The dehydration of tertiary butyl alcohol.
- b) The nucleophilic substitution of tertiary butyl chloride.
- c) The dehydrohalogenation of 2-chlorobutane using a strong base.
- d) The formation of 1-chlorobutane by the reaction of 1-butanol with SOCl<sub>2</sub>.

## The correct answer is (c).

♦ لأن التفاعل يحدث بميكانيكية (E2).

♦ ملاحظة هامة: أي تفاعل يتعلق بالكحول (R-OH) يكون E أو SN₁ أو

#### Both cyclohexanol and phenol react similarly with:

- a. Br<sub>2</sub>/FeBr<sub>3</sub>
- b. PBr<sub>3</sub>
- c. SOCl2
- d. Sodium hydride
- e. Jones' reagent

#### The correct answer is (d)

#### Which of the following alcohols react most rapidly with HBr?

- (1) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>
- (2) CH<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub> OH
- (3) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
- (4) CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>OH

  |
  CH<sub>3</sub>

#### The correct answer is (2).

Show, by equations, how each of the following can be synthesized from the indicated starting materials, you can use any organic an inorganic needed reagents.

#### The answer is:

#### The answer is:

O—OH + NaOH — O Na
$$^{\dagger}$$
O—CH<sub>2</sub>OH — PBr<sub>2</sub> — O—CH<sub>3</sub>Br
O—O Na $^{\dagger}$  + Br—CH<sub>2</sub>—O—O—CH<sub>3</sub>—O

Draw the structure of the major organic product in each of the following reactions. Indicaten the stereochemistry of the product(s) where appropriate.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ \end{array}$$

# Draw an <u>optically active</u> alcohol with the formula $C_7H_{16}O$ that resist oxidation with Jones reagent.

# Complete each of the following reactions, indicate the stereochemistry where appropriate (show all possible products):

#### Draw the structure of a resonance structure of

#### the answer is:

يوجد لدينا أربعة أشكال للطنين (4 resonance structures)

# Which of the following will react with sodium hydroxide?

## The correct answer is (d)

## The strongest acid is:

## The correct answer is (d)

# Complete the following reactions:

# Draw the structure of E-4-chloro-2,3-dimethyl-2-buten-1-ol

## Solution:

How many possible products will be produced upon dehydration of 1-ethyl-1-cyclopentanol?

a. 3 d. 5

b. 4 e. 2 c. 1

The correct answer is (e)

ويكون التفاعل كالتالي:

يتكون ناتجين فقط في هذا التفاعل

# الوحدة الثامنة Chapter Eight

الإيثر والإيثرات الحلقية Ethers & Epoxides

#### (Ethers) الإبشر (Ethers)

General formula C<sub>n</sub> H<sub>(2n+2)</sub> O

مشابهه للكحول

Functional group R-O-R

Example:

CH3-O-CH3

di methyl ether

#### تسيـة الابتر (Nomane clature of ethers)

بسمى الألكيل على يمين ويسار الأوكسجين حسب الترتيب الهجائي ثم
 نكتب إيثر.

CH3-O-CH2CH3

ethyl methyl ether

CH3-CH-O-CH=CH2

iso propyl vinyl ether

O-CH

ter butyl phenyl ether

 $CH_1 = CH - CH_2 - O - CH_3$ 

allyl methyl ether

$$\bigcirc$$
- $\circ$ - $\bigcirc$ 

di phenyl ether

أما إذا كانت هنالك صعوبة في تسمية أحد مجموعات الألكيل فإننا نسمي
 كالسابق، باعتبار (OR) تفرع ونطلق عليها اسم (alkoxy group).

= methoxy

#### -OCH2CH1

= ethoxy

= phenoxy

### وهـکــدًا

#### Example:

4-bromo-2-methoxy pentane

(cis) 2-methoxy-1-cyclopentanol

1-ethoxy-1-methyl cyclo hexane

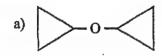
2-ethoxy-5-Iodo-3-hexene

#### Example:

Write the structural formula for:

- a) di cyclo propyl ether
- b) 2-methoxy octane

#### Solution:



OCH. | b)CH;CHCH;CH;CH;CH;CH;

The correct IUPAC name of the following compound is:

- a) Z-2-methoxy-5-pentenol
- c) Z-2-methoxy-3-penten-2-ol
- e) E-4-methoxy-2-penten-1-ol
- b) E-4-methoxy-2-pentenol
- d) Z-4-methoxy-2-penten-1-ol

#### Solution:

The correct answer is (e).

#### الصفات للإشرات الفيزيائية (Physical Properties of Ethers)

- ♦ لذلك تمتلك درجات غليان منخفضة (low B.P) مقارنة بالكحول.
- ♦ الإيثرات التي تمثلك وزن جزيئي قليل (low molecular weight) تذوب مع الكحول (miscible with alcohols) لأن لها القدرة على عمل روابط هدد وحندة معها.

نعامل مجموعة (OR \_\_\_) معاملة مجموعة (OH \_\_\_) من حيث الذائبية

## 2/8 محلول غرينيارد، والمركبات العضوية الفلزية (The Grignard reagent, an organo metallic compounds)

بستعمل الإيثر كمنيب مناسب (good solvent) لمحلول غرينيارد (Grignard reagent)

$$\stackrel{\dagger \delta}{R} \stackrel{\delta}{-X} + Mg \stackrel{\text{ether}}{\longrightarrow} \stackrel{\delta}{R} \stackrel{\dagger \delta}{-Mg} X$$

بهذا التفاعل قمنا بتحويل ذرة الكربون في مجموعة الألكيل من شحنة جزئية موجبة  $\delta^+$ إلى شحنة جزئية سالبة  $\delta$ .

Example:

انتبه لهذا التفاعل فقد تم كسر الرابطة بين البنزين و Br - والتفاعلات التي
 تتضمن كسر الرابطة مع البنزين قليلة.

❖ يتفاعل محلول غرينيارد مع الماء أو الكحول حسب التفاعلات التالية:

لقد قمنا بتحضير الكان (alkyl halides) من هاليد الألكيل (alkyl halides).

$$R-X \xrightarrow{Mg} R-Mg X \xrightarrow{H_2O} R-H$$

D = Deterium وهو نظير الهيدروجين

ويعامل معاملة الهيدروجين بالتفاعلات.

$$\Rightarrow$$
 D<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>O

#### Example:

Is it possible to prepare a Grignard reagent from HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br and magnesium?

هل ممكن تحضير محلول غرينيارد من تفاعل هذا المركب HOCH2CH2CH2Br مسع المغنيسيوم؟

#### Solution:

لا يمكن (Impossible) لأنه حال تفاعل المغنيسيوم مع Br - فإن الناتج (MgBr - ) يتفاعل مع الكحول الموجود بطرف السلسلة.

Is it possible or impossible to prepare a grignard reagent from CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br?

هل من الممكن أو الغير ممكن تحضير محلول غرينيارد من هذا المركب CH3OCH2CH2CH2Br?

#### Solution

#### Example:

$$CH_3$$
  $\longrightarrow$   $Br$   $1)Mg/ether$   $CH_3$   $\longrightarrow$   $D$ 

#### Example:

Show how to prepare CH<sub>3</sub>CHDCH<sub>3</sub> from CH<sub>2</sub> = CHCH<sub>3</sub>?

#### Example

Show how to prepare CH<sub>3</sub>CHDCH<sub>3</sub> from (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH? Solution

#### 3/8 مركبات البثيوم العضوية (Organo Lithium Compounds

تفاعل الليثيوم (Li) مع هاليدات الألكيل مشابه لحد كبير لتفاعل غرينيارد. 
$$R-X+Li \xrightarrow{\text{ether}} R-Li+X$$

#### Example:

CH3CH2Br + Li ether CH3CH2-Li H2O CH3CH3

#### (Preparation of Ethers) تحضير الابشرات

1) 
$$R \rightarrow OH + H \rightarrow OR \stackrel{H^+}{\longleftarrow} R \rightarrow O - R + H_2O$$

Example:

❖ لكن هذه الطريقة تكون فعالة لتحضير إيثر متماثــل "symmetrical ether" فقط، وبسبب وجود الإنزان أحسك فإن هذا النفاعل بطيئ نوعاً ما وغير مكتمل.

♦ لاحظ أن هذه الطريقة لم تصلح لتحضير (CH3OCH2CH3).

#### 2) Williamson Synthesis:

R-O Na + R-X SN2 R-O-R + Na X methyl halide 
$$> 1^{\circ} > 2^{\circ} > 3^{\circ}$$

وهذه الطريقة أكثر فاعلية من سابقتها.

#### Example:

♦ وبما أن التفاعل (SN<sub>2</sub>)، فإننا نجعل هاليد الألكيل صاحب الرتبة الأقل (ذرة الكربون التي تمتلك أكثر H) ليصبح التفاعل أسرع.

مثلاً لتحضير CH3CH2OCH(CH3)2 توجد طريقتين:

فإننا نختار التفاعل الأول لأنه أسرع لأن هاليد الألكيل في هذا التفاعل رتبته (10).

Write an equation for the synthesis of CH<sub>3</sub> — O — CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> using the Williamson method.

أكتب المعادلة اللازمة لتحضير CH3OCH2CH3 حسب طريقة

#### Solution:

$$CH_1Br + Na^+O^-CH_1CH_2 \longrightarrow CH_3-O-CH_2CH_3$$
 methyl

#### Example:

Write equation for the synthesis of the following ethers by the Williamson method.

b) (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> C - O - CH<sub>3</sub>

#### Solution:

a) 
$$O^{\dagger}Na^{\dagger} + Br-CH_3$$

Ethers can't be synthesis by Williamson method

ايثرات لا نستطيع تحضيرها حسب طريقة Williamson

di phenyl ether

di vinyl ether

phenyl vinyl ether

The ether which cannot be synthesized by the Williamson method is:

- a) Dimethyl ether
- b) Tert-butyl methyl ether
- c) Methyl phenyl ether
- d) Benzyl phenyl ether
- e) Diphenyl ether

#### Solution:

#### The correct answer is (e).

#### Example:

synthesize (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-O-CH<sub>3</sub> from the correspoding alcohol and alkyl halide

#### 4/8 تفاعلات الإيثرات Reactions of Ethers

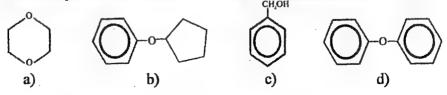
#### 1) Addition of HX:

- ❖ يجب الانتباه لعدد مولات HX المضافة.
- في حال إضافة 1 مول من HX فأن X تذهب لذرة الكربون التي تمثلك أقل رتبة
   (أكبر عدد من ذرات الهيدروجين)

#### Example:

#### Example:

#### The compound which does not react with concentrated HBr is:



#### Solution:

#### The correct answer is (d).

Give the structure of the main organic product(s) of the following reactions:

#### 2) addition of water (Hydration)

اضافة الماء (تمبؤ

$$\begin{array}{c} +\delta & \delta & \delta \\ R & O - R & + H - OH & H \\ \hline \end{array} \qquad R - OH + HOR$$

لاحظ أن هذا التفاعل هو عكس التفاعل الذي استخدمناه لتحضير الإيثر "بسبب وجود الاتزان يمكن للتفاعل أن يحدث بالإتجاهين"

#### Example:

$$CH_3-O-CH_2CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2SO_4} CH_3OH + HOCH_2CH_3$$

O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_4}$$
 OH + HOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### Epoxides (Oxiranes) الايشرات الطقية 5/8

#### Nomane clature of oxiranes

- بما ان الـ (Oxirane) حلقة فله القدرة على عمل (cis,trans) او (E,Z).
  - الترقيم من ذرة الاوكسجين.

(trans) 2-ethyl-3-methyl oxirane

(cis) 2,3-dimethyl oxirane

Example:

CH, CHCH

The IUPAC name of

- a) Trans-1-methyl-2-ethyloxirane
- b) 1-ethyl-2-methyloxirane
- c) Trans-1-ethyl-2- methyloxirane
- d) Trans-2-ethyl-3-methyl ether
- e) Trans-2-ethyl-3- methyloxirane

Solution:

The correct answer is (e).

#### تحضير الـ Oxirane Preparation of Oxirane

#### 1. Oxidation by air الاكسدة بواسطة الهواء

$$C = C + O_2 = \frac{\text{Silver Catalyst}}{250 \, \text{C}^{\circ}, \text{pressure}}$$

 وتكون هذه الطريقة صناعية ولا نستخدمها بالمختبر لانهسا تحتساج السي ظروف صعبة (Drastic conditions).

#### 2. Oxidation by organic peroxy acids:

$$C = C \left( \begin{array}{c} C \\ + C \\ -C \\ -C \\ \end{array} \right) + C - C \\ + C - C \\ + C - C \\ -$$

#### ملاحظة:

هذا هو التفاعل الوحيد في كل المادة الذي يحتوي على (corganic peroxy acids)

#### Example:

The reagent which would accomplish the following transformation is:

$$\bigcirc \rightarrow \bigcirc \circ$$

- a) NaOH
- b) CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H
- c) H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>
- d) CH<sub>3</sub>MgBr
- e) CH<sub>3</sub>COOH

#### Solution:

#### The correct answer is (b).

#### 8/8 تفاعلات الاببوكسايد Reactions of Epoxides

♦ سوف تكون تفاعلات الايبوكسايد تفاعلات اضافة (addition reactions) على النحو التالى:

#### 1. Addition of water (Hyrolysis) (اضافة ماء (تميؤ

#### ملاحظة:

هذا التفاعل الوحيد في كل المادة الذي نستطيع من خلاله تحضير (trans idol) ونتذكر أننا قمنا بتحضير (cis idol) في الوحدة الثالثة.

Example:

Prepare (trans) 1,2-cyclo pentanediol from cyclopentene?

#### Solution:

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ \hline & &$$

#### 2. Addition of Grignard reagent اضافة محلول غرينبارد

#### Example:

# 3. Addition of organo lithium compounds: النيثيوم الليثيوم الليثيوم الليثيوم الليثيوم

الله نفس تفاعل غرينيارد

#### 4. Addition of alcohols (alcoholysis) اضافة الكحول

#### 7/8 أسئلة عامة على الوحدة

The compound with the highest boiling point is:

#### The correct answer is (c)

لأنه يحتوي مجموعتي (OH) وأكبر عدد من ذرات الكربون

Give the name for each of the following structures, assign the configuration as Z, E, R or S where needed:

Show how you can synthesize each of the following, starting from cyclopentanol and bromoethane.

CH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>Br

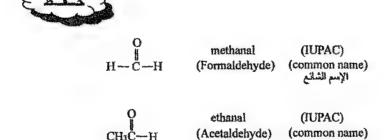
ONa"

# الوحدة التاسعة Chapter Nine

الالدهاييد والكيتيون Aldehydes & Ketone

#### Nomane clature of aldehyde

♦ (carbaldahyde) لتدل على وجود ذرة كربون خارج الحلقة هي التي ادت السى عمل المجموعة الوظيفية (aldehyde)، اذ انه يستحيل ان يكون الدهايد وتكون المجموعة الوظيفية على احد ذرات الحلقة.



#### Nomane Clature of Ketones الكيتونات 1/9

توجد طريقتين لتسمية الكيتونات:

ا. نسمي مجموعتي الألكيل على يمين ويسار مجموعة الكربونيل الم نضيف كلمة (Ketone) (مشابه لتسمية الإيثرات).

#### Example:

💠 ويكون هذا النوع من التسميات محصور على عدد محدود من المركبات.

2. نسمي كما في حالة الكحول مع استبدال (ole) بـ (one).

4-Iodo-5,5-di methyl-3-hexanone

5-bromo-3-ter butyl-4-hydroxy-2-heptanone

5-methyl-5-hexene-3-one

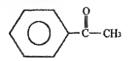
3-ethyl-5-heptyne-2-one



3-flouro-1-cyclo hexanone

نلاحظ وجود المجموعة الوظيفية (Functional group) على أحد ذرات الحلقة.

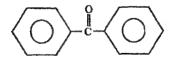
#### Example:



methyl phenyl ketone

(OR) 1-phenyl-1-ethanone (acetophenone)

(IUPAC)
Common name



di phenyl ketone

(OR) 1,1-diphenyl methanone (Benzophenone)

(IUPAC)
Common name

Write a structure for:

- a) Pentanal
- b) m-bromo benzaldehyde
- c) 2-pentanone
- d) Iso propyl methyl ketone
- e) Cyclo hexane carbaldehyde
- f) 3-pentyne-2-one

#### Solution:

#### Example:

Write a correct name for:

#### Solution:

- a) 3-methyl-1-butanal
- b) 2-butene-1-al
- c) Cyclo butanone
- d) 3-heptanone

#### 2/9 تحضير الألدهايدات والكيتونات Synthesis of Aldehydes and Ketones

#### 1. Oxidation of Alcohols:

مر معنا سابقاً في تفاعلات الكحول (reactions of alcohols)

#### Example:

#### 2. Fridel-craft Acylation:

مر معنا سابقا بالوحدة الرابعة

$$\begin{array}{c} O \\ + Cl - C - R \end{array} \xrightarrow{AlCl_3} \begin{array}{c} O \\ C - R \end{array}$$

#### Example:

#### 3. Hydration of Alkynes: تميو الألكاينات

مر معنا بالوحدة الثالثة بتفاعلات الألكاينات

$$-C \equiv C - \frac{Hg^{+2}}{H^{+}, H_{2}O} \begin{bmatrix} OH & H \\ -C & = C \\ enol \\ unstable \end{bmatrix} \xrightarrow{O} \begin{array}{c} H \\ -C & -C \\ -C & -C \\ H \end{bmatrix}$$

#### Example:

What alkyne would be useful for the synthesis of 2-heptanone? والمراكبان الذي يلزم لتحضير 2-heptanone?

#### Solution:

♦ أما :CH3CH2CH2CH2CH2C غير فعال لانه يعطي ناتجين وليس ناتج
واحد كالتالي:

#### 3/9 مجموعة الكربونيال The carbonyl group

- - تستطيع مجموعة الكربونيل عمل رابطة هيدروجينية مع الكحول والماء.

$$CH_3$$
 $C=0$ 
 $H=0$ 
 $H$ 

#### 4/9 إضافة النيكليوفيل لمجموعة الكربونيل Nucleophilic addition to carbonyl group

ويندرج تحت هذا التفاعل عدة تفاعلات وهي:

## 1. Addition of alcohols: formation of hemi acetals and acetals.

إضافة الكحول: تكوين شبه الأسيتال والأسيتال.

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

$$R = C + H + H = OR$$

بجب الإنتباه لعدد مولات الكحول (R-OH) المضافة

#### Example:

#### Example:

#### Example:

Write an equation for the reaction of the hemi acetal CHICH—OCHICHI With excess ethanol and H<sup>+</sup>.

#### Solution:

#### Example:

Write an equation for acid catalyzed reaction between cyclohexanone and the following:

اكتب معادلة تفاعل الـ cyclohexanone مع المركبات التالية بوجود حافز حمضى.

- a) Excess ethanol
- b) Excess ethylene glycol (HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)

#### Solution:

ربما انه يوجد لدينا اتزان فإننا نستطيع عكس التفاعل السابق بمفاعلة الأسسيتال (acetal) أو شبه الأسيتال (hemi acetal) مع الماء وحمض  $(H^+)$ .

#### 2. Addition of water (hydration) (إضافة الماء (تميؤ

hydrated form الشكل الماني «unstable» يكون غير مستقر عادة

#### Example:

Hydrolysis of CH<sub>3</sub>CBr<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> with sodium hydroxide does not give CH<sub>3</sub>C(OH)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, instead it gives acetone. Explain

#### Solution:

#### 3. Addition of Grignard reagent:

إضافة محلول غرينيارد.

في هذا التفاعل سوف نقوم بتحضير كحول من الألدهايد والكيتون.

1) Formaldehyde + Grignard 
$$\xrightarrow{\text{H2O}}$$
 1° alcohol OH  $\xrightarrow{\text{H}}$  H-C-H + R-MgX  $\xrightarrow{\text{H2O}}$  R-CH<sub>2</sub>

#### Example:

OH  

$$H-C-H$$
 +  $CH_3CH_2-MgBr$   $H_2O$   $CH_3CH_2CH_2$   
 $H-C-H$  +  $CH_3CH_2-MgBr$   $CH_2OH$   
 $H_2O$   $H_1^*$   $CH_2OH$ 

2) aldehyde + Grignard 
$$\xrightarrow{\text{H2O}}$$
 2° alcohol OH  $R-C-H$  +  $R-MgX$   $\xrightarrow{\text{H2O}}$   $R-CH-R$ 

$$CH_{3}-C-H + CH_{3}CH_{2}-MgBr \xrightarrow{H_{2}O} CH_{3}CHCH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{3}-CHCH_{2}-MgCl \xrightarrow{H_{2}O} CH_{3}CHCH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{3}-MgCl \xrightarrow{H_{2}O} OH CH_{3}$$

$$CH_{3}-CH_{3}-CH_{3}$$

$$CH_{4}-CH_{3}$$

$$CH_{5}-CH_{5}-CH_{3}$$

$$CH_{7}-CH_{3}$$

$$CH_{7}-CH_{7}$$

$$CH_{7}$$

#### Example:

$$\begin{array}{c} OH \\ OH \\ CH_3C-CH_3 \\ \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ CH_3C-CH_3 \\ \end{array} \\ OH \\ H^{\frac{1}{4}} \end{array} \begin{array}{c} OH \\ OH \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ OH \\ CH_3 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ OH \\ CH_3 \\ \end{array}$$

#### Example:

Show how each of the following alcohols can be made from a Grignard reagent and acarbonyl compound.

بين كيف تستطيع تحضير هذه الكحولات من تفاعل غرينيارد مع مركبات الكربونيل.

d) CH3CHCH3CH

Solution:

a) 
$$H-C-H+OH$$

#### 4) addition of acetylides:

$$R-C = CH + Na^{\dagger} NH_2 \longrightarrow R-C = C: Na^{\dagger}$$

#### Example:

#### 5) addition of hydrogen cyanide (cyano hydrins)

إضافة سيانيد الهيدروجين.

#### 6) Reaction of carbonyl with amines:

تفاعل مجموعة الكربونيل مع الأمينات

$$C = O + H_2 N - Z \longrightarrow C = N - Z + H_2 O$$

$$-Z = -OH \cdot -NH_2 \cdot - O \cdot -NH - O \cdot ...$$

$$\begin{array}{c} O \\ CH_{2}-C-CH_{3} \\ +H_{2}N-NH_{2} \\ \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} N-NH_{2} \\ CH_{1}CCH_{1} \\ +H_{2}O \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} N-NH_{2} \\ +H_{2}O \\ \end{array}$$

#### 5/9 اختسزال مركبسات الكربونيسل

#### Reduction of carbonyl compounds

1) 
$$R-C-H$$
  $R-CH_2$   $R-CH_2$  aldehyde  $R-CH_2$ 

2) 
$$R - C - R$$
  $R - CH - R$   $R - CH - R$   $R - CH - R$   $R - CH - R$ 

والعوامل المختزلة (reducing agents) المستخدمة هي:

- 1. LiAlH<sub>4</sub>
- 2. NaBH₄ ▼
- H<sub>2</sub>/Ni
   قوم بتكسير الروابط الثنائية والثلاثية جميعها

#### 6/9 اكسدة مركبات الكربونيال Oxidation of Carbonyl Compounds

#### والعوامل المؤكسدة التي نستخدمها هنا:

- 1. Johne's reagent (CrO<sub>3</sub>/H<sup>1</sup>)
- 2. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>
- 3. KMnO<sub>4</sub>
- 4. Ag<sub>2</sub>O

#### Example:

7/9 فحص المرآة الفضية لتوانز

#### Tollen's silver mirror test



نقوم بهذا التفاعل للتمييز بين الالدهايد والكيتوين.

$$\begin{array}{c} O \\ R-C-H + 2 \text{ Ag(NH}_3)_2^{\frac{1}{2}} + 3 \text{ OH} \\ \text{aldehyde} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ R-C-O + 2 \text{ Ag} \downarrow + 4 \text{ NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \\ \text{silver mirror} \\ \text{(Albertal)} \end{array}$$

O
$$\parallel$$
 $R-C-R+2 \text{ Ag } (NH_3)_2^++3 \text{ OH}^-$ 
No reaction

Distinguish between cyclohexane carbaldehyd and cyclohexanon?

(Tollen's reaction) نستخدم تفاعل تولنز

$$\begin{array}{c} O \\ C-H \\ +2 \text{ Ag(NH}_3)_2^+ +3 \text{ OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O \\ +2 \text{ Ag} \downarrow +4 \text{ NH}_3 \uparrow +2 \text{H}_2 \text{O} \\ \text{silver mirror} \\ (4 \downarrow \text{Li}_2)_2 \end{pmatrix}$$

#### 8/9 أسئلة عامة على الوحدة

show how you can synthesize each of the following compounds indicate any needed reagents.

$$CH_3C \equiv CH$$
 $H_2SO_4/H_2O$ 
 $CH_3-\ddot{C}-CH$ 

## الوحدة العاشرة Chapter Ten

الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها Carboxylic Acids & their Derivatives

General formula (الصيغة العامـة) = 
$$C_n H_{2n} O_2$$
 O  $0$  Functional group (المجموعة الوظيفية) = $R - C - OH$ 

## 1/10 تسمية الاحماض الكربوكسيلية Nomane clature of carboxylic acids

#### Example:

ОН Н—Ç—ÇН-ÇН—ÇН-ÇН-ÇН-ÇОН СН(СНь):

4-iso propyl-5-hydroxy-7-oxo-1-heptanoic acid

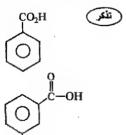
OH C-OH

3-hydroxy-1-cyclo pentane carboxylic acid

❖ لاحظ وجود المجموعة الوظيفية خارج الحلقة وليس ضمن ذرات الكربون الحلقة.
لذلك كتبنا (carboxylic acids) للدلالة على وحود ذرة كربون خارج الحلقة.

(cis) 2-bromo-1-cyclo propane carboxylic acid

(trans) 1,4-dimethyl-1-cyclo hexane carboxylic acid



Benzoic acid

Br

m-amino Benzoic acid

p-bromo Benzoic acid

Write the structure for:

- a) 3-Bromo butanoic acid
- b) 2-hydroxy-2-methyl prpoanoic acid
- c) 2-butynoic acid
- d) 5-methyl-6-oxo hexanoic acid
- e) (trans) 4-methyl cyclo hexan carboxylic acid
  - f) m-nitro benzoic acid.

#### Solution:

#### Example:

Give an IUPAC name for:

#### Solution:

a) 2-phenyl ethonoic acid.

b) 2,2-dichloro ethanoic acid

c) 2-butenoic acid

d) 2,2-dimethyl propanoic acid

e) Cyclo propane carboxylic acid

f) p-methyl benzoic acid

#### Example:

1,4-butane dioic acid

5-bromo-3-methyl-3-hexene-1,6-dioic acid

2-butyne-1,4-dioic acid

(OR) butyne dioic acid

لا يوجد أرقام هنا لأن وضع المجموعات في أملكنها إجباري

$$HO_2\dot{C}$$
 $\dot{C}$ 
 $\dot{C}$ 
 $\dot{C}$ 
 $\dot{C}$ 
 $\dot{C}$ 
 $\dot{C}$ 
 $\dot{C}$ 

$$HO_2C$$
 $C = C$ 
 $H$ 
 $CO_2H$ 

(trans) 2-butene dioic acid "fumaric acid"

#### Acyl group:

$$R-C- = acyl group$$

$$O = Formyl$$

$$O = Acetyl$$

$$O = CH_1CH_2C- = Propanoyl$$

$$O = Benzoyl$$

## 2/10 الصفات الفيزيائية للاحماض الكربوكسيلية Physical properties of carboxylic acids:

- ❖ تمثلك الاحماض الكربوكسيلية درجات غلبان مرتفعة لامتلاكها رابطة هيدروجينية (hydrogen bonding).
- ♦ وتقوم الاحماض الكربوكسيلية بعمل رابطتين هيدروجينيتين بين بعضها البعض (dimer).

لذلك تمتلك درجات غليان (B.P) أعلى من الكحول

$$R-C-OH > R-OH$$

والاحماض الكربوكسيلية التي تمثلك كثلة مولية منخفضة (miscible with water) على قاعدة (like dissolve like).

#### Example:

Acetic acid (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H) completely miscible with water.

#### Acidity of carboxylic acids الكريوكسيلية الاحماض الكريوكسيلية 4/10

وهذا الطنين(resonance) هو السبب باستقرار الــ (carboxylate anion) وبذلك زيادة حامضية الاحماض الكربوكسيلية.

$$R - \stackrel{O}{\leftarrow} - OH > R - OH$$
acidity  $\uparrow$ 

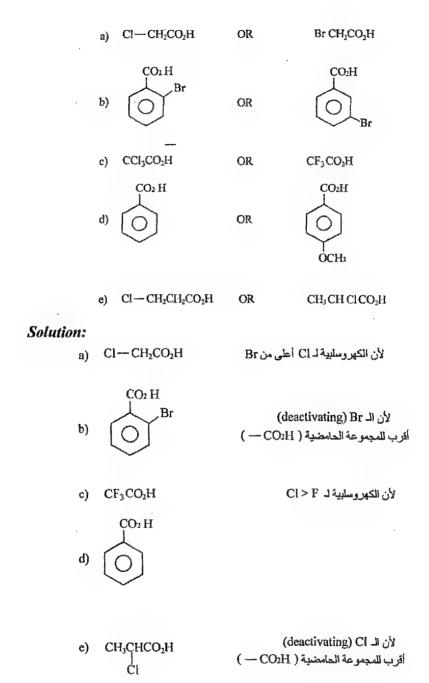
ومما ورد سابقاً في هذه المادة نتذكر :

- a) no. of deactivating groups  $\uparrow \Rightarrow$  acidity  $\uparrow$
- b) no. of activating groups  $\uparrow \Rightarrow$  acidity  $\downarrow$

#### Example:

#### Example:

In each of the following pairs of acids, which would be expected to be the stronger?



#### 5/10 تحويل الأحماض لأملاح Conversion of Acids to Salts

#### Example:

CH<sub>3</sub>-C-OH + NaOH 
$$\longrightarrow$$
 CH<sub>2</sub>-C-O Na<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O acetic acid sodium acetate

O C C O K<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O

Benzoic acid Potassium benzoate

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C-O NH<sub>4</sub>

butanoic acid ammonium butanoate

#### Preperation of Acids تحضير الأحماض 5/10

# 1) Oxidation of pimary (1°) alcohol: OH R—CH<sub>2</sub> OR R—C—H OR R—C—OH

#### 2) Oxidation of aldehyde

$$R - C - H \xrightarrow{[O]} R - C - OH$$

#### Example:

#### 3) Oxidation of aromatic sid chain

#### أكسدة السلسلة المتصلة بالبنزين

وبالعودة لما مر معنا في الوحدة الرابعة

phthalic seid

#### Example:

Prepare Benzoic acid from Benzene?

Prepare 4-nitro Benzoic acid from Benzene?

بما أن كلا المجموعتين على الحلقة توجه على موقع (m) والعلاقة بين المجموعتين
 في الناتج هو (P \_\_\_\_) فهذا يعني أن إحدى المجموعات أضيفت بأكثر من خطوة وهي (CO₂H) \_\_\_\_)

## 4) reactions of Grignard reagent with carbon dioxide: تفاعل محلول غرينيارد مع ثانى اكسيد الكريون

$$O = \overset{\uparrow_{\delta}}{C} = \overset{\delta}{O} + \overset{\uparrow_{\delta}}{R} - \overset{\uparrow_{\delta}}{Mg} X \longrightarrow \overset{O}{R} - \overset{O}{C} - OMg X \xrightarrow{H_1O^+} \overset{O}{R} - \overset{O}{C} - OH$$

#### Example:

Show how (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> C —Br can be converted to (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>H?

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>H يستطيع ان يتحول الى CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>H وضع كيف؟

#### Solution:

$$(CH_3)_3 C - Mg$$
  $\xrightarrow{Mg}$   $(CH_3)_3 C - Mg Br \xrightarrow{1)CO_2}$   $(CH_3)_3 C CO_2H$ 

#### ♦ ملاحظة مهمة:

في هذا السؤال قمنا بتحضير حمض كربوكسيلي (carboxylic acid) من هاليد الالكيل (alkyl halide) بزيادة ذرة كربون واحدة فقط.

Example:

#### Example:

Devise synthesis of butanoic acid (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H) from 1-propanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)

#### 5) Hydrolysis of cyaniden تمين السنيانيد

$$R-C=N+2H_2O \xrightarrow{NaOH} R-C-O Na^+ + NH_3 \xrightarrow{H^+} R-C-OH$$

- ❖ نلاحظ ان هذا التفاعل والتفاعل السابق يقومان بنفس العمل وهو تحضير حمض كربوكسيلي (carboxylic acid) من هاليد الالكيل (alkyl halide) بزيادة ذرة كربون واحدة.
- ♦ لكن الاختلاف بينهما هو ان التفاعل السابق (غرينيارد) يكون اشمل بحيث يمكنه تحضير كل من (CO2H CH2=CH-CO11, CO2H بينما يعجز التفاعل الحالي عن ذلك لتذكرنا ان الــ:

2) Vinyl halide 
$$CH_2 = CH - X$$

لا تتفاعل حسب (SN2) او SN1)

a) 
$$CH_2 = CH - Br \xrightarrow{Mg} CH_2 = CH - Mg Br \xrightarrow{1) CO_2} CH_2 = CH - COH$$

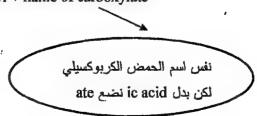
## Carboxylic Acid Derivatives 6/10 مشتقات الاحماض الكربوكسينية

یوجد لدینا اربع مشتقات للاحماض الکربوکسیلیة و هي:

1) Esters الاسترات Punctional group (المجموعة الوظيفية) = R-C-O-R

#### تسمية الاسترات Nomane clature of esters

Name of esters = name of alkyl + name of carboxylate



$$CH_3$$
 = phenyl acetate

### تحضير الاستسر (طريقة فيشسر) Preparation of ester (fischer esterfication)

Example:

$$H_2SO_4$$
  $O$ 
 $R-C-OH+H-OR$ 
 $H^+$ 
 $R-C-O-R+H_2O$ 

#### Example:

#### (Lactones) (Cyclic Ester) الاسترات الحلقية

في حال وجود مجموعة الكربوكيسل (CO<sub>2</sub>H) ومجموعة الهيدروكسيل (OH-) بنفس السلسلة فان تفاعل يحدث بينهما مكوناً الــ lactones.

#### Reactions of Esters تفاعلات الاسترات

#### 1. Saponification of esters

$$R = C - O - R + Na OH \xrightarrow{heat} R = C - O Na + HO - R$$

#### Example:

#### 2. Ammonolysis of esters:

$$R = C - OR + H - N \xrightarrow{\text{ether}} R - C - N - + HO - R$$

$$= R - C - N - + HO - R$$

$$= R - C - N - + HO - R$$

$$= R - C - N - + HO - R$$

$$= R - C - N - + HO - R$$

$$= R - C - N - + HO - R$$

$$= R - C - N - + HO - R$$

$$= R - C - N - + HO - R$$

$$= R - C - N - + HO - R$$

$$= R - C - N - + HO - R$$

#### 3. Reactions of esters with grignard reagent:

تفاعل الاستر مع محلول غرينيارد

$$\begin{array}{c} O \\ R-C-OR \\ \end{array} + \begin{array}{c} R-MgX \\ \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ R-C-R \\ \end{array} + \begin{array}{c} R-MgX \\ \end{array} \xrightarrow{H_1O^+} \begin{array}{c} OH \\ R-C-R \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C \\ R \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ R-C-R \\ \end{array}$$

## 4. Reduction of esters اختزال الاسترات

$$R-C-O-\hat{R}$$
 $R-C+O+C+O+C+O-\hat{R}$ 

CH<sub>3</sub>CH = CH - C - O - CH<sub>3</sub> 
$$\frac{1)\text{LiAlH}_4}{2)\text{H}_3\text{O}^+}$$
 CH<sub>2</sub>CH = CHCH<sub>2</sub>OH + HOCH<sub>3</sub>

#### 2) Acyl halides

Functional group (المجموعة الوظيفية) = 
$$R - C - X$$

Example:

Acetyl Chloride

# Preparation of acyl halide

$$\begin{array}{c|c}
O & O \\
R-C-OH & SOCl_2 & R-C-Cl
\end{array}$$

# Reaction of acid halides

## 1. Hydrolysis التميؤ

$$R - C = CI + H - OH - R - C - OH + HCI$$

$$CH_{2}-C-Cl + H_{2}O \longrightarrow R-C-OH + HCl$$

$$CH_{2}-C-Cl + H_{2}O \longrightarrow C-OH + HCl$$

$$C-Cl + H_{2}O \longrightarrow C-OH$$

#### 2. Ammonylisis

$$R - C = CI + H - N - R - C - N - + HCI$$
amide

#### Example:

$$CH_1CH_2 - C - CI + NH_3 \longrightarrow CH_1CH_2 - C - NH_2 + HCI$$

$$CH_1CH_2 - C - CI + NH_3 \longrightarrow CH_1CH_2 - C - NH_2 + HCI$$

$$CH_1CH_2 - C - CI + NH_3 \longrightarrow CH_1CH_2 - C - NH_2 + HCI$$

$$CH_1CH_2 - C - NH_2 + HCI$$

#### 3. Acid anhydride الحمض اللامائي

$$\begin{array}{ccccc} & & O & O \\ & || & || \\ & & \\ Acetic Anhydride & CH_3C - O - C - CH_3 \end{array}$$

## 7/10 تحضير الحمض اللامائي Preparation of acid anhydride

$$R-C-OH+H-OC-R$$
Heat
 $R-C-O-C-R+H_2O$ 

#### <u>ملاحظة:</u>

إسم الحمض اللامائي يأتي من إسم الحمض الكربوكسيلي الذي يحضر منه مع إستبدال كلمة (acid) بكلمة (acid).

#### Example:

Acetic Acid

Acetic Anhydride

Benzoic Acid

Benzoic Anhydride

maleic acid

maleic anhydride

Phthalic Acid

Phthalic Anhydride

# 8/10 تفاعلات الحمض اللامائي Reaction of acid anhydride

#### 4. Amids الاميدات

$$O$$
 المجموعة الوظيفية) =  $R-C-N-$ 

#### Example:

# 9/10 تسمية الاميدات 9/10

تكون التسمية تماماً كما في الاحماض الكربوكسيلية من استبدال (ic acid) بـ (amide)

$$\begin{array}{c|c}
O & O \\
\hline
O & C - OH
\end{array}$$
Benzoic acid
Benzo amide

# الصفات الفيزيائية للأميدات Physical Properties of Amides

کل الأمیدات التي تكون ذرة الدیتروجین فیها مرتبطة بذرة هیدروجین تمثلك رابطـــة هیدروجینیة (H-Bonding) وبذلك تمثلك درجات الغلیان (B.P) مرتفعة.

#### Example:

أما إذا لم تكن ذرة النيتروجين مرتبطة بذرة هيدروجين  $\Rightarrow$  فإنها تمثلك قوى ثنائية القطب (Dipol-Dipol)  $\Rightarrow$  درجات غليان (B.P) منخفضة مقارنة بالمركبات السابقة.

#### Example:

$$\begin{array}{c}
O \\
\parallel \\
C-N(CH_3)_2
\end{array}$$

# 10/10تفاعيلات الأميدات Reactions of Amides

#### 1) Hydrolysis (التمين)

$$R - C = NH + H - OH$$

$$R - C - OH + NH$$

$$CH_{1}C - NH_{2} + H_{2}O \longrightarrow CH_{3} - C - OH + NH_{3}$$

$$CH_{2} - C - NH_{2} + H_{2}O \longrightarrow C - OH + NH_{3}$$

#### 2) Reduction of Amides إختزال الأميدات

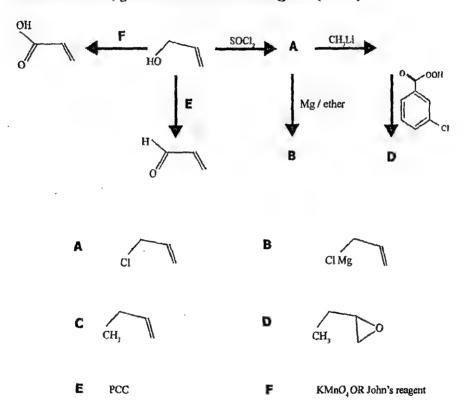
$$R-C-NH_2$$
LIAIH4

cther

 $R-CH_2NH_2$ 
amine

# 11/10 أسئلة عامة على الوحدة

#### For this schem, give the structure or reagents (A - F)



# الوحدة الحادية عشرة Chapter Eleven

الأمينات Amines

CH3 CH2 NH2

ethyl amine

# 1/11 تصنيف الأمينات Classification of Amines

سوف نقوم بتصنيف الأمينات بالاعتماد على ذرات الكربون المتصلة بذرة النيتروجين.

1. Primary amine (1)

H-N-R | | H

Exampl:

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

2. Secondary amine (2)

H-N-R

Example:

CH3 NH CH2 CH3

3. Territory amine (3)

R-N-R

Example:

CH<sub>2</sub> — N — CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>
CH<sub>3</sub>

Classify, each of the following amines as primary, secondary and tertiary.

صنف كل من الأمينات التالية إلى أولي وثانوي وثالثي.

a) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>2</sub>



c) CH<sup>2</sup> — NH<sup>3</sup>

d) (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N -

Solution:

- a) 1
- b) 2
- c) 1
- d) 3

# 11/2 تسمية الأمينات Nomane Cloture of Amines

يوجد طريقتين لتسمية الأمينات:

نسمي مجموعات الألكيل المرتبطة بذرة النيتروجين حسب الترتيب الأبجدي ثـم
 نكتب إسم (amine).

#### Example:

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> - NH<sub>2</sub> Ethyl amine

CH<sub>3</sub> - NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> Ethyl methyl amine

(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> NH Di ethyl amine (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> N Tri methyl amine

نستطیع أن نسمي كما بالألكانات باعتبار (NH<sub>2</sub>) كتفرع نطلق علیه إسم
 (amino).

#### 2-amino butane

(trans) 1,2-di amino cyclo pentane

2-(methyl amino)-3-Bromo Hexane

2-(di methyl amino)-3-hexene

(di ethyl amino) cyclohexane

1-(ethyl methyl amino) propane

5-amino-2-bromo hexanoic acid

6-amino-3-hydroxy-2-hexanone

4-amino-2-lodo-1-butanol

كمسا نتذكس سابقاً

Give an acceptable name for the following compounds

أعطي اسم مقبول للمركبات التالية: دb) CH3NHCH2CH3

a) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

c) 
$$Br$$
 $NH_2$ 

e) (CH3)3C -NH2

d) 
$$OH$$

f)  $O_2N - \langle O \rangle - NH_2$ 

#### Solution:

- a) 1-amino-2-methyl propane.
- b) 1-(methyl amino) ethane.
- c) 3,5-di bromo aniline.
- d) (trans) 2-amino cyclo pentanol
- e) 2-amino-2-methyl propane
- f) P-Nitro aniline.

# الصفات الفيزيائية للأمينات Physical properties of amines

- الأمينات الأولية والثانوية (°2°, 2) تمتلك رايطة هيدروجينية (H-Bonding)
   وبذلك تمتلك درجات غليان مرتفعة (high B.P)
  - ❖ أما الأمينات الثالثية (3°) فهي تمتلك قوى ثنائية القطب (Dipol --dipol)
     لذلك فهي تمتلك درجات غليان أقل (low B.P).

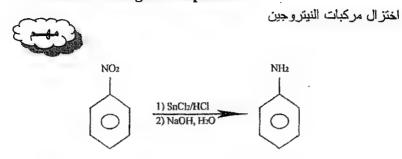
#### Example:

بشكل عام الأمينات التي تمتلك كتلة جزيئية منخفضة
 (low molecular wight).

# Preparation of Amines اتحضير الأمينات

#### 1. Alkylation of ammonia and amines

#### 2. Reduction of Nitrogen Compounds



من خلال هذا الثفاعل نستطيع تحضير الـ aniline من البنزين كالتالي:

NO2

NH2

NH2

1) SnCl2/HCl

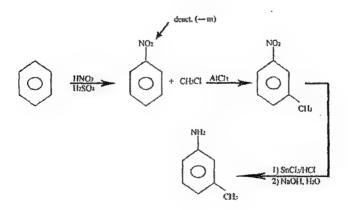
2) NaOH, H2O

Example:



Prepare m-methyl aniline from benzene

#### Solution:



Give a synthesis UEN CIB for from toluene?

# Solution:

# 3. Reduction of Amides إختزال الأميدات

مر معنا بالوحدة السابقة بالتفصيل

#### Example:

#### 4. Reduction of Nitriles

$$R - C \equiv N \xrightarrow{H_2} R - CH_2NH_2$$

♦ ويستخدم هذا التفاعل التحضير أمين من هاليد الألكيل (R—X) بزيادة ذرة
 كربون واحدة.



## 5. Reduction of Imines

#### Example:

# Basicity of Amines قاعدية الأمينات 5/11

♦ الأمينات تعامل على انها مركبات قاعدية (Basic Compounds)

$$R - NH_2 + H_2O \Longrightarrow R - NH_3^+ + OH$$
(Base) (acid)  $CON_3$  Conjugate  $CON_3$  Conjugate  $CON_3$  Base

ملاحظة

⇒ Ka 
$$\uparrow$$
 ⇒ PKa  $\downarrow$  ⇒ acidity of acid (HA)  $\uparrow$  ⇒ Basicity of conjugate base (A)  $\downarrow$ 

Example:

$$H_2O > CH_3OH > NH_3 > CH_4$$
acidity  $\uparrow$ 

$$OH^{-} < CH_{3}O^{-} < NH_{2}^{-} < CH_{3}$$
basicity †

Example:



The Pka's of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and CH<sub>3</sub> <sup>+</sup>NH<sub>3</sub> are 9.30 and 10.64 respectively which is the stronger base NH<sub>3</sub> or CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>?

#### Solution:

❖ No. of activating groups ↑ ⇒ Basicity ↑

كلما ازداد عدد المجموعات المنشطة فإن القاعدية تزذاد.

❖ No. of deactivating groups  $\uparrow \Rightarrow$  Basicity  $\downarrow$ 

كلما ازداد عدد المجموعات المثبطة فإن القاعدية تقل.

#### Example:

#### CH3CH2NH2 > ClCH2CH2NH2

❖ Basicity of aliphatic compounds > Aromatic
القاعدية للمركبات الأليفاتية > المركبات الأروماتية

### Example:

(acidic compounds) تصنيف الأميدات  $\stackrel{O}{=}$  على أنها مركبات حامضية R-C-N-

# 11/6 تفاعلات الأمينات Reaction of Amines

#### 1. Reaction of amines with strong acids

تفاعل الأمينات مع الأحماض القوية

Example: 
$$R-NH_2 + H-X \longrightarrow R-NH_3 \times X$$
 $(Base)$  (acid)  $Salt$ 
 $CH_2CH_3NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_3NH_3 \times Cl$ 
 $CH_2NH_2 \longrightarrow CH_2NH_3 \times CH_3NH_3 \times Cl$ 
 $CH_2NH_2 \longrightarrow CH_3NH_3 \times CH_3NH_3 \times Cl$ 
 $CH_2NH_2 \longrightarrow CH_3NH_3 \times CH_3NH_3 \times Cl$ 
 $CH_3NH_2 \longrightarrow CH_3NH_3 \times CH_3NH_3 \times Cl$ 
 $CH_3NH_3 \longrightarrow CH_3NH_3 \longrightarrow CH_3NH_3 \times Cl$ 
 $CH_3NH_3 \longrightarrow CH_3NH_3 \longrightarrow CH_3N$ 

- ❖ وبما أن الأمينات مركبات قاعدية (Basic Compounds) فإننا نستطيع فصلها من بين خليط من المواد العضوية بتفاعلها مع حمض (HX) وتحويلها إلى ملح يذوب بالماء (soluble in water) ثم القيام بعملية فصل (Extraction)
- إلى طلاب مختبر الكيمياء العضوية، قد مر معكم هذا الجزء بالمختبر في تجربة Extraction

#### 2. Reaction of amines with acid derivatives:

# تفاعل الأمينات مع مشتقات الحمض

کل هذه التفاعلات مر معنا بالوحدة السابقة وسوف أقوم بمجرد ذکرها فقط.

CH<sub>2</sub>C−Cl + NH<sub>2</sub> → CH<sub>2</sub>C−NH<sub>2</sub> + HCl

CH<sub>2</sub>C−Cl + NH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub>C−NCH<sub>2</sub> + HO

CH<sub>2</sub>C−Cl + NH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub>C−NCH<sub>3</sub> + HO

CH<sub>2</sub>C−Cl + NH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub>C−N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) + HO

CH<sub>2</sub>C−Cl + NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>C + HO

CH<sub>2</sub>C−Cl + NH<sub>3</sub>C + HO

CH<sub>3</sub>C−Cl + NH<sub>3</sub>C + HO

CH<sub>3</sub>C−Cl + NH<sub>3</sub>C + NCH<sub>3</sub>C + NCH<sub>3</sub>C

# 7/11 مركبات الديزونيوم الأروماتية

# **Aromatic Diazonium Compounds**

مركبات الديزونيوم الأروماتية

وهذا الناتج مهم جداً لأننا نستطيع استبداله بالعديد من المجموعات بالتفاعل مع النيكليوفيل Nu:

حفظ

♦ لاحظ أن العديد من هذه المجموعات (المشار لها بعلامة الا نستطيع إضافته مباشرة على حلقة البنزين فلابد من تحضير الديزونيوم (Diazonium) أو لا مباشرة على حلقة البنزين فلابد من تحضير الديزونيوم

# Example:

$$\begin{array}{c|c}
\hline
O & HNO_2 \\
\hline
H2SO_4 \\
\hline
O & HC1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
NH2 & O \\
\hline
HNO_2 \\
\hline
HC1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
K1 \\
\hline
O \\
\hline
HBF4
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
O \\
\hline
HBF4
\end{array}$$

How can we m- di bromo benzene be prepared from Benzene?

#### Solution:

لا نستطيع تحضير هذا المركب حسب ما تعلمناه سابقاً بالوحدة الرابعة لأن كل من مجموعتي الـ Br توجه لـ (-o, -p) والعلاقة بينهما بالمركب (m)

#### Example:

Design aroute to prepare 1,3,5 - tri Bromo Benzene from Benzene?

Solution:

#### Example:

Prepare 3— methyl phenol from Benzene?

#### Solution:

# Example:

Prepare ortho methyl Benzoic acid from Benzene

للتواصل مع المؤلف 0795306216

#### Solution:

# 8/11 صبغات الأزو Diazo Coupling: Azo dyes

نستطيع معاملة 
$$(E+)$$
 على أنه الكتروفيك  $(E+)$  ويستطيع الإرتباط بحلقة بنزين أخرى.

$$HO \longrightarrow + :N \equiv^{+}N \longrightarrow O \longrightarrow HO \longrightarrow N = N \longrightarrow O$$

$$\uparrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad$$

❖ بما أن مجموعة الديزونيوم كبيرة (Bulky) فهي لا تستطيع الإرتباط بموقع
 (-O)

# الخاتمية

دق جرس الختام وها هي أبواب العطلة قد فتحت وأرجو أن تكون الضمائر فيها قد إرتاحت من عناء فصل طويل.

أعلم كل العلم بأن هذه المادة كانت من الطول ما كانت، لكن بالجد والاجتهاد.

المسافة تقصر والنتائج تكبر والهمم ترتفع بإذن الله.

لقد وضعت كل ما لدي من جهد لتوصيل هذه المادة بأبسط ما يمكن وأرجو الله أني قد وفقت في ذلك.

الأستاذ عمر جبر حلوة

المرجع في هذا الكتاب:

<sup>\*</sup> Organic Chemistry, Harold Hart, Leslie E. Craine & David J. Hart, 11th Edition